

**ALTERRA**  
Wageningen Universiteit & Research centre  
Omgevingswetenschappen  
Centrum Water & Klimaat  
*Team Integraal Waterbeheer*

ICW nota 1674  
december 1985



nota

— instituut voor cultuurtechniek en waterhuishouding, wageningen —

EFFECTEN VAN ZUURBELASTING OP DE GRONDWATERKWALITEIT VAN EEN  
PYRIETHOUDENDE ONDERGROND

W.C.J.P. Knab

Nota's van het Instituut zijn in principe interne communicatie-  
middelen, dus geen officiële publikaties.  
Hun inhoud varieert sterk en kan zowel betrekking hebben op een  
eenvoudige weergave van cijferreeksen, als op een concluderende  
discussie van onderzoeksresultaten. In de meeste gevallen zullen  
de conclusies echter van voorlopige aard zijn omdat het onderzoek  
nog niet is afgesloten.  
Bepaalde nota's komen niet voor verspreiding buiten het Instituut  
in aanmerking

## I N H O U D

	Blz.
VOORWOORD	
1. INLEIDING	1
2. MATERIAAL EN METHODEN	4
2.1. Uitvoering van de schudproeven	4
2.2. Uitvoering van de kolomproeven	7
3. RESULTATEN EN DISCUSSIE	9
3.1. De zuurbuffering bij de schudproeven	9
3.1.1. De bijdrage van de kationen tot de zuurbuffering	14
3.1.2. De invloed van autotrofe denitrificatie op de zuurbuffering	30
3.2. De zuurbuffering bij de kolomproeven	38
3.2.1. De bijdrage van de kationen tot de zuurbuffering	41
4. CONCLUSIES	55
5. SAMENVATTING	56
LITERATUUR	57
BIJLAGEN	

**ALTERRA**  
Wageningen Universiteit & Research centre  
Omgevingswetenschappen  
Centrum Water & Klimaat  
*Team Integraal Waterbeheer*

## VOORWOORD

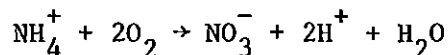
Dit verslag betreft een onderzoek, dat ik heb uitgevoerd in het kader van mijn doctoraalstudie voor het vak 'Kennis van de bodemverontreiniging'. Het onderzoek had betrekking op de effecten van verhoogde zuur- en nitraatbelasting op de samenstelling van het grondwater in een pyriethoudende ondergrond.

Een woord van dank wil ik richten aan iedereen, die mij bij dit onderzoek behulpzaam is geweest, in het bijzonder aan dr. J. Hoeks, ir. J. van Grinsven, drs. A.B. Pomper en de heer J. Harmsen, die mij door hun blijvende interesse telkens weer stimuleerden en mij van waardevolle adviezen dienden en aan de heer W. Hamminga voor zijn geboden assistentie en plezierige samenwerking.

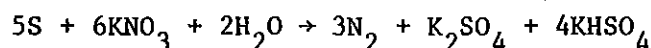
## 1. INLEIDING

De gevolgen van de verzuring van de atmosferische depositie beperken zich niet alleen tot de bovengrond maar zijn ook in de ondergrond merkbaar. APPELO (1982) komt tot de conclusie dat recente verzuring van het grondwater op de Veluwe al is doorgedrongen tot 15 m diepte, een conclusie die door HOEKS (1983) in twijfel wordt getrokken. Uit onderzoek van Van Duivenbooden en van Boumans (in HOEKS, 1983) is gebleken dat plaatselijk verzuring tot pH 4 is opgetreden tot meer dan 10 m diepte.

Verzuring van het grondwater kan een direct gevolg zijn van een verhoogde aanvoer van protonen en/of het gevolg van een aanvoer van verzurende stoffen. Een van de bekendste voorbeelden van een verzurende stof bij de zure regen problematiek is ammonium, dat via een microbiële proces (nitrificatie) wordt omgezet in nitraat volgens de reactie:



waarbij protonen worden geproduceerd. In de veelal anaërobe ondergrond zal dit proces niet plaatsvinden. Wel is het mogelijk dat nitraat hier wordt gereduceerd tot bijvoorbeeld elementaire stikstof. Ook dit microbiële proces kan verzurend zijn, mits het plaats vindt met behulp van gereduceerde zwavel in plaats van organische stof als energiebron voor de bacteriën. ALEXANDER (1977) geeft als voorbeeld een reactie, uitgevoerd door Thiobacillus denitrificans, die als volgt verloopt:

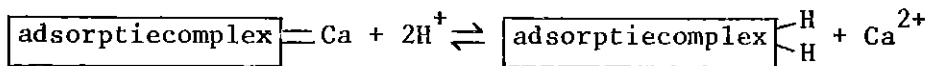


waarbij  $\text{KHSO}_4$  sterk zuur reageert.

De oxydatie van gereduceerde zwavelverbindingen met behulp van nitraat kan zodoende in de ondergrond een interne zuurbron vormen.

Als reactie op de verzuring van het grondwater worden er processen op gang gebracht, die zuurneutraliserend werken. Vooral omwisselingsreacties aan en verweringsreacties van de vaste fase van de ondergrond spelen hierbij een belangrijke rol. Voor een volledig overzicht van de betrokken processen wordt verwezen naar VAN BREEMEN et al (1983) en DE VRIES en BREEUWSMA (1984).

In de grond komen negatief geladen bodemcolloïden (klei- en organische stofdeeltjes) voor, die samen het adsorptiecomplex vormen. De aan deze bodemcolloïden uitwisselbaar gebonden basische kationen (vnl.  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  en  $\text{Na}^+$ ) dragen bij tot het zuurneutraliserend vermogen van de grond. Wordt een sterk zuur toegevoegd aan of geproduceerd in de bodem, dan wordt dit (gedeeltelijk) gebufferd door omwisseling van protonen tegen bijvoorbeeld  $\text{Ca}^{2+}$  volgens:



Coote et al (in TOMLINSON, 1982) geven het verband tussen de procentuele basenverzadiging (i.e. de procentuele bezetting van het adsorptiecomplex met basische kationen) en de pH van een grond (fig. 1). Boven pH 5.5 is vrijwel 100% van het adsorptiecomplex bezet met basische kationen.

Naarmate de pH daalt, neemt de procentuele basenverzadiging af tot 0 beneden pH 4. Met deze afname van de basenverzadiging neemt tevens het zuurneutraliserend vermogen af. Kleideeltjes, bezet met protonen, blijken bij kamertemperatuur gedeeltelijk uiteen te vallen, waarbij

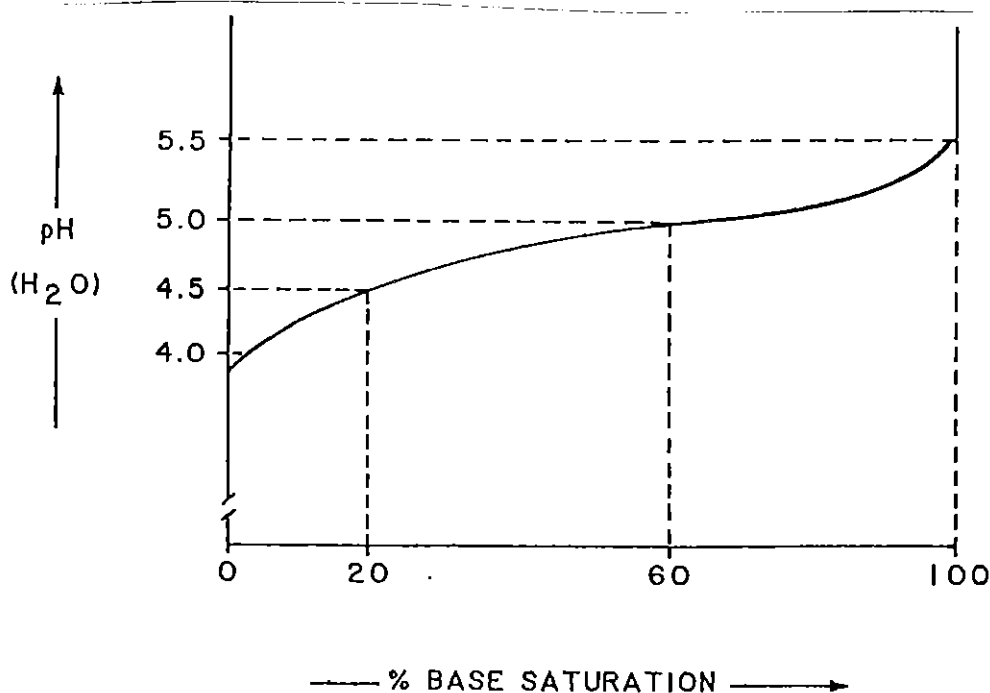
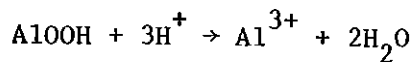


Fig. 1. Verband tussen bodem pH(H<sub>2</sub>O) en procentuele basenverzadiging (naar Cotte et al., in TOMLINSON, 1982)

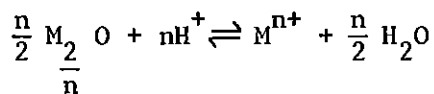
$\text{Al}^{3+}$ -ionen worden vrijgemaakt en protonen worden geabsorbeerd (BOLT en BRUGGENWERT, 1976). Deze reactie kan als volgt worden voorgesteld:



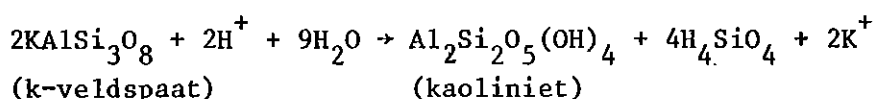
De driewaardig positieve Al-ionen worden ten opzichte van de éénwaardig positieve protonen sterk preferent gebonden. Bij pH 4.2 blijkt 90% van de adsorptiecomplex te zijn bezet door protonen en de zure kationen Al, Fe en Mn (ULRICH, 1982).

De bijdrage van de organische stof tot het kationadsorberend vermogen van een grond is een gevolg van de dissociatie van protonen van matig tot zwak zure R-OH groepen en is dus pH-afhankelijk. Naarmate de pH daalt is de bijdrage van de organische stof tot het kationadsorberend vermogen, en dus tot het zuurneutraliserend vermogen, kleiner.

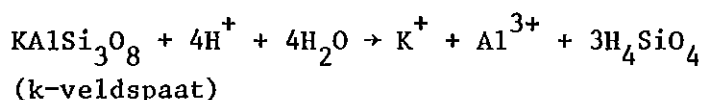
De neutralisatie van  $\text{H}^+$ -ionen door kationomwisseling verloopt zeer snel, zeker in vergelijking tot de meeste verweringsreacties. Verweringsreacties van oxyden kunnen in het algemeen als volgt worden voorgesteld (VAN BREEMEN et al., 1983):



waaruit blijkt dat bij zuurtoevoeging metaalionen in oplossing gaan. Bij de verwerking van primaire silicaten (b.v. kaliumveldspaat), kunnen secundaire silicaten (b.v. kaolinit) ontstaan volgens de reactie:



Naast deze incongruente (onvolledige) verwerking is een volledige verwerking mogelijk:



Ook bij deze verweringsreacties blijkt zuurtoevoeging te leiden tot mobilisatie van metaalionen. Tenslotte is ook het uiteenvallen van kleimineralen, zoals eerder beschreven, een voorbeeld van verwerking.

Verzuring van het grondwater leidt dus tot mobilisatie van kationen zoals Na, K, Ca, Mg, Fe, Al en andere (zware) metalen, waardoor de grondwaterkwaliteit verslechtert.

Het doel van het in deze nota beschreven onderzoek was een kwantificering van de gevolgen van een verhoogde zuurbelasting voor de grondwaterkwaliteit. Hierbij is in het bijzonder aandacht besteed aan de langzame verweringsprocessen, onder anaërobe omstandigheden, bij een verhoogde zuur- en nitraatbelasting.

## 2. MATERIAAL EN METHODEN

De experimenten zijn uitgevoerd met grond van de laag 18 tot 20 meter beneden maaiveld, afkomstig van een puls boring nabij Deurne (boring nr 171). Deze boring werd verricht in 1984. De grond werd onder water in een afgesloten plastic emmer bewaard. Via analyse van de mineralogische samenstelling kon worden aangetoond dat deze grond de volgende mineralen bevat: pyriet, K-veldspaat, kaolinit, illiet en vermoedelijk chloriet. Met deze grond zijn drie schudproeven en twee kolomproeven gedaan.

### 2.1. Uitvoering van de schudproeven

Bij de schudproeven werden de schudvloeistof, de schudtijd, de zuurtoevoeging en het zuur gevarieerd als gegeven in tabel 1. De schudproeven zijn zoveel mogelijk anaëroob uitgevoerd (onder  $N_2$ -atmosfeer). Bij enkele handelingen (o.a. centrifugeren) is gedurende korte tijd contact met lucht mogelijk geweest.

De grond vertoonde aan het oppervlak sterke roestvorming. Alvorens een submonster te nemen werd dit roestige materiaal met behulp van een waterstraalpomp afgezogen. Anaërobe, niet roestige, grond werd overgebracht in een perspex cylinder. Aan de onderkant van deze cylinder werd een onderdruk aangebracht, aan de bovenkant met behulp van stikstof een overdruk. Zodoende werd in een half uur het overtollige water uit het submonster verwijderd.

Van dit anaëroob 'gedroogde' monster werd 20 g ingewogen in een glazen schudbuis, waarvan het lege gewicht van tevoren was bepaald. Hieraan werd, onder  $N_2$  doorborrelen, 50 ml schudvloeistof toegevoegd.

Tabel 1. De varianten van de schudproeven

	Schudvloeistof	Schudtijden (uur)	Zuur	Zuurtoevoegingen (meq/100 g dr.gr.)	Gerealiseerde* 'start' pH
schudproef I	demiwater	24 ; 1742	HCl; HNO <sub>3</sub>	0 ; 0,03; 0,09; 0,3; 0,9	5 ; 4 ; 3,5; 3 ; 2,5
Schudproef II	demiwater	0,5; 1; 4; 24 ; 175; 857	HCl; HNO <sub>3</sub>	0 ; 0,03; 0,09; 0,3; 0,9	5 ; 4 ; 3,5; 3 ; 2,5
Schudproef III	1,0 N Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> - oplossing	1 ; 29; 147; 630	HNO <sub>3</sub>	0 ; 0,09; 0,3 ; 0,9	5 ; 3,5; 3 ; 2,5

\*De hoeveelheid droge grond in de schudbuizen was ca. 16 g; de hoeveelheid vloeistof 54 ml.  
Een toevoeging van 0,09 meq/100 g droge grond komt overeen met een start pH van ca. 3,5.

De schudproeven I en III zijn in duplo uitgevoerd; schudproef II in enkelvoud

De schudvloeistof was ontlucht via vacuüm (2 uur waterstraalpomp) en N<sub>2</sub>-doorborrelen (1 uur 1 atm.). De schudbuis werd met een natte slijp-stop afgesloten en ter incubatie weggezet. Na 24 uur werd, wederom onder N<sub>2</sub>-doorborrelen, 1 ml zuur toegevoegd (de zuurtoevoegingen 0,03 en 0,9 meq/100 g komen ongeveer overeen met pH 4 respectievelijk pH 2,5). De buizen werden gewogen en in een 'end over end shaker' geplaatst.

Na afloop van de schudtijd werden de monsters overgegoten in centrifugebuizen en afgecentrifugeerd (15 minuten, 5600 toeren/min.). In de bovenstaande vloeistof werden de pH en het elektrisch geleidingsvermogen bepaald. In enkele gevallen werd de pH óók voor het afcentrifugeren in de suspensie bepaald, hetgeen geen verschil te zien gaf met de bepaling na afcentrifugeren.

Het in de meeste gevallen nog troebele supernatans werd vervolgens gefiltreerd over een membraanfilter. Deze filtratie bleef bij de eerste monsters van schudproef I (schudtijd 24 uur) achterwege. Na analyse bleek dat de troebeling vermoedelijk werd veroorzaakt door kleideeltjes (zie bijlage 1), zodat filtreren noodzakelijk was. Filtreren over een 0,45 µm membraanfilter gaf geen bevredigend resultaat. De monsters bleven troebel. Na het passeren van een 0,2 µm membraanfilter was het filtraat helder.

Het filtraat werd in tweeën gedeeld. Eén deel werd ter conservering aangezuurd met 0,05 ml 18 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bij de schudproeven I en II en met 0,05 ml 65% HNO<sub>3</sub> bij schudproef III, dit om neerslag van SrSO<sub>4</sub> te voorkomen. Van deze oplossing werden de gehalten van de volgende kationen



bepaald: K, Na, Ca, Mg, Mn, Al en Fe.

Het tweede deel werd niet aangezuurd en werd gebruikt voor de bepaling van de gehalten aan  $\text{NO}_3$ , Cl,  $\text{SO}_4$ ,  $\text{PO}_4$ , anorganisch en organisch koolstof.

De in de schudbuis en centrifugebuis achtergebleven grond werd kwantitatief overgebracht in een vochtdoosje. Het droge gewicht van de grond werd na 24 uur drogen bij  $105^\circ\text{C}$  bepaald.

Een overzicht van de gebruikte apparatuur en de gevolgde analysemethoden is gegeven in tabel 2.

Tabel 2. Analysemethoden, voorschriften en gebruikte apparatuur

Analyse	Methode	Voorschrift	Apparatuur
K, Na, Ca, Mg, Mn, Al, Fe	Inductief gekoppeld plasma	HAMMINGA (1985) ICW-nota 1621	IL-plasma 100
$\text{NO}_3$ , Cl, $\text{SO}_4$	HPLC (dynamische ionenwisseling)	HARMSEN (1985) ICW-nota (in voorber.)	
$\text{PO}_4$	Spectrofotometrisch	NEN 6479 (1981)	Perklin-Elmer 550-S
AOC, TOC		Intern ICW-voorschrift	Beckman TOC, Analyser 915A
EC	Soortelijke geleiding	NEN 6412 (1979)	WTW LF 91
pH		NEN 6411 (1981)	PW 9408 pH-meter A 213 gecomb. pH-electrode
Mineralogische samenstelling	Röntgendiffractie	Intern STIBOKA-voorschrift	PW 1730 X-ray generator PW 1710 diffractometer-control

Specificaties overige apparatuur

membraanfilter	Schleicher en Schuell BA 83 0,2 $\mu\text{m}$
HPLC-pomp	Kratos Spectroflow 400
Recorder	Kipp en Zonen BD 40
Schudmachine	End over end shaker, zelfbouw, diameter 30 cm, 14 omwentelingen per minuut
Schudbuizen	Louwers Hapert, rondbodemhuis met slijpstuk NS 29

## 2.2. Uitvoering van de kolomproeven

Een schematische weergave van de proefopstelling voor de kolomexperimenten is gegeven in fig. 2.

Een roestvrijstalen High Performance Liquid Chromatography (HPLC)-kolom (zie fig. 3) is gevuld met natte grond en vervolgens luchtdicht afgesloten. Na 24 uur bezinkingstijd is de grond met een trilmachine gepakt en werd de kolom aangesloten. De percolatievloeistof, die via continu  $N_2$ -doorborrelen werd ontluicht, werd via een HPLC-pomp door de kolom gevoerd. De doorgevoerde vloeistof passeerde, alvorens gefractioneerd te worden opgevangen, een flow-cel, waarin de pH-electrode was geplaatst. Het dode volume van deze zelfgebouwde flow-cel was kleiner dan 0,5 ml. Met behulp van een recorder werd de pH continu geregistreerd. Van het percolaat werd het gehalte aan K, Na, Ca, Mg, Mn, Fe, Sr, Al, Cl,  $NO_3$  en  $SO_4$  bepaald.

De eerste kolomproef werd uitgevoerd met 0,001 N  $HNO_3$  als percolatievloeistof en een pompsnelheid van 0,2 ml per minuut. Na 504 ml sloeg de kolom dicht, de druk was opgelopen van 16 tot 150 atmosfeer. Aan de uitvoerzijde was een dicht laagje klei afgezet.

Om dichtslaan van de kolom te voorkomen, werd bij de tweede kolomproef het zoutniveau van de percolatievloeistof met behulp van  $Sr(NO_3)_2$  ( $Sr^{2+}$  komt van nature niet in de grond voor) verhoogd tot 0,01 N, een voor gematigde streken normaal zoutniveau (BOLT en BRUGGENWERT, 1976). Bovendien werd de pompsnelheid verlaagd tot 0,05 ml per minuut. Deze maatregelen waren succesvol.

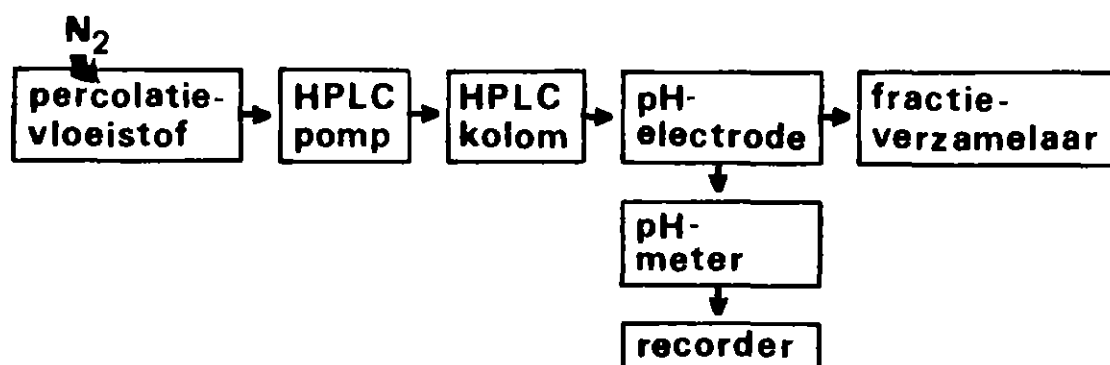
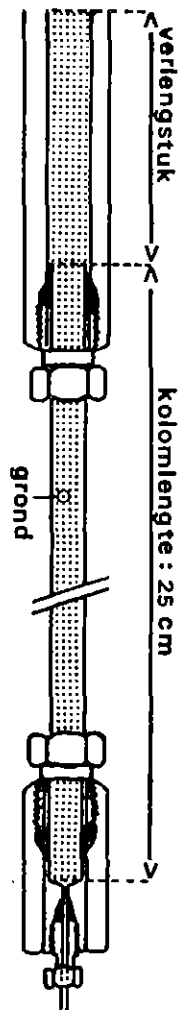


Fig. 2. Schematische weergave van de proefopstelling voor de kolomproeven



De kolom werd in eerste instantie met natte grond tot in het verlengstuk gevuld.

Vervolgens werd de kolom luchtdicht afgesloten en kreeg de ingebrachte grond 24 uur tijd om te bezinken

Tenslotte werd de grond aangetrild en werd het verlengstuk verwijderd.  
De kolom werd gesloten.

lengte	: 25,0 cm
binnendiameter:	2,22 cm
inhoud	: 96,8 cm <sup>3</sup>

Fig. 3. Het vullen van de HPLC-kolom

Na 2151 ml doorgevoerde vloeistof werd, omdat de pH nauwelijks daalde, de pompsnelheid verhoogd tot 0,2 ml per minuut. Ook nu sloeg de kolom niet dicht en bleef de druk onveranderd (+ 18 atm.).

Vanaf 4106 ml werd de pompsnelheid teruggebracht op het oude niveau van 0,05 ml per minuut.

De tweede kolomproef werd stopgezet na 4613 ml.

De pH-meter werd bij het begin en het einde van beide kolomexperimenten, en bij de tweede kolomproef 2 maal tussentijds geijkt. Eenmaal was correctie noodzakelijk.

Bij de tussentijdse ijkingen werd het percolaat direct opgevangen, zonder dat dit eerst de pH-elektrode passeerde. Na analyse van deze monsters bleek het K-gehalte te zijn gedaald ten opzichte van de aan de ijking voorafgaande monsters. Werde het percolaat weer via de pH-elektrode

gevoerd, dan steeg het K-gehalte. Blijkbaar diffundeerde er kalium vanuit de pH-elektrode in het percolaat. Uit het K-gehalte met elektrode en zonder elektrode kon de snelheid van dit diffusieproces worden vastgesteld. Deze bedroeg  $3,925 \cdot 10^{-4}$  mg K per minuut. De in deze nota gegeven K-gehalten zijn hiervoor gecorrigeerd, tenzij uitdrukkelijk anders vermeld.

Om anaërobie van het experiment zoveel mogelijk te waarborgen, werd de percolatievloeistof via een roestvrijstalen borrelsteentje met  $N_2$  doorborreld. Bovendien werd de percolatievloeistof zoveel mogelijk door roestvrijstalen leidingen gevoerd.

Bij onderzoek bleek, dat het doorborrelen met  $N_2$  (een mogelijk indamp-effect) en afgifte van Fe door de roestvrijstalen leidingen geen significant effect op de concentraties hebben gehad (het  $Sr^{2+}$ -gehalte en de pH bleven constant, het Fe-gehalte was kleiner dan 0,08 mg/l).

In tabel 2 is een overzicht gegeven van de gebruikte apparatuur en de gevolgde analysemethoden.

### 3. RESULTATEN EN DISCUSSIE

#### 3.1. De zuurbuffering bij de schudproeven

Aan de grond toegevoegd of in de grond geproduceerd zuur zal via reacties met de vaste fase geheel of gedeeltelijk worden gebufferd. Omwille van de elektroneutraliteit moet deze  $H^+$ -consumptie gepaard gaan met een produktie van kationen en/of een consumptie van anionen. De snelheid waarmee het zuur wordt gebufferd zal voor één specifieke grond afhangen van de zuurgraad en de reeds gebufferde hoeveelheid zuur. Naarmate de pH lager is zullen de zuurconsumerende reacties sneller verlopen. Met de hoeveelheid reeds gebufferd zuur zal de buffersnelheid afnemen. De schudproeven zijn uitgevoerd met verschillende hoeveelheden zuur. De proeven zijn langdurig voortgezet (tot een schudtijd van 2 maanden) om snelle en langzame bufferprocessen te kunnen onderscheiden. Eén schudproef werd uitgevoerd met 1,0 N  $Sr(NO_3)_2$  als schudvloeistof.

Bij de schudproeven is gebruik gemaakt van twee zuren: HCl en  $HNO_3$ . Het soort zuur heeft echter geen aantoonbare invloed gehad op de consumptie van protonen of de produktie van kationen.

In verband met de buffering van het toegevoegde zuur zijn zodoende de

proeven met HCl en HNO<sub>3</sub> als elkaars duplo beschouwd. In fig. 4 is het verloop van de H<sup>+</sup>-concentratie voor de schudproeven zonder Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> gegeven. Het blijkt dat de buffersnelheid (dH/dt) met de tijd afneemt. Met de tijd neemt de H<sup>+</sup>-concentratie af en de hoeveelheid gebufferd zuur toe.

De zuurconsumptie is een gevolg van een snel proces (van t=0 tot t=0,5 à 1 uur; dH/dt = 1 tot 0,1 meq/100 g dr.gr./uur), dat afhankelijk van de H<sup>+</sup>-concentratie meer of minder geleidelijk overgaat in een langzaam proces (dH/dt = 10<sup>-5</sup> à 10<sup>-6</sup> meq/100 g dr.gr./uur). Bij het snelle proces speelt omwisseling van protonen ongetwijfeld een belangrijke rol.

Tevens is het mogelijk dat er sprake is van een soort zeer snelle verwering en/of adsorptie van H<sup>+</sup> aan oxydeoppervlakken. Dit blijkt uit de resultaten van de schudproef met 1 N Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> als schudmedium (fig. 5). De H<sup>+</sup>-concentratie is berekend uit de H<sup>+</sup>-activiteit. De activiteitscoëfficiënt (γ) is berekend met de formule:

$$\log \gamma = - \frac{Az^2\sqrt{I}}{1 + aB\sqrt{I}} + B^0I$$

hierin is A = 0,5116 l<sup>1/2</sup> mol<sup>-1/2</sup>

B = 0,3292 \* 10<sup>8</sup> l<sup>1/2</sup> cm mol<sup>-1/2</sup>

B<sup>0</sup> = 0,041 l mol<sup>-1</sup>

I = ionsterkte =  $\frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2$  mol l<sup>-1</sup>

z = de valentie van het ion

zoals die wordt gegeven door SPOSITO en MATTIGOD (1979) voor éénwaardige ionen, bij een ionsterkte groter dan 0,5 mol l<sup>-1</sup>. Voor de waarde a is 9 \* 10<sup>-8</sup> cm gebruikt (BOLT en BRUGGENWERT, 1976).

Door toevoeging van het Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> daalde de pH direct van ca. 5 tot 4,4, het bekende zouteffect. Na 24 uur incuberen was de pH weer opgelopen tot 5,2 (bijlage 3, schudtijd 1 uur, geen zuurtoevoeging). Vervolgens werd het zuur toegevoegd. Wanneer de buffersnelheid gedurende het eerste uur na de zuurtoevoeging van deze schudproef wordt vergeleken met die van de schudproef zonder Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (tabel 3), dan blijkt deze in beide gevallen ongeveer even groot te zijn. Toevoeging van 1 N Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> heeft met betrekking tot de adsorptie van H<sup>+</sup> enerzijds tot gevolg, dat omwisseling van H<sup>+</sup> tegen andere geadsorbeerde kationen kan worden uitgesloten. Anderzijds wordt er tengevolge van de verhoging van het

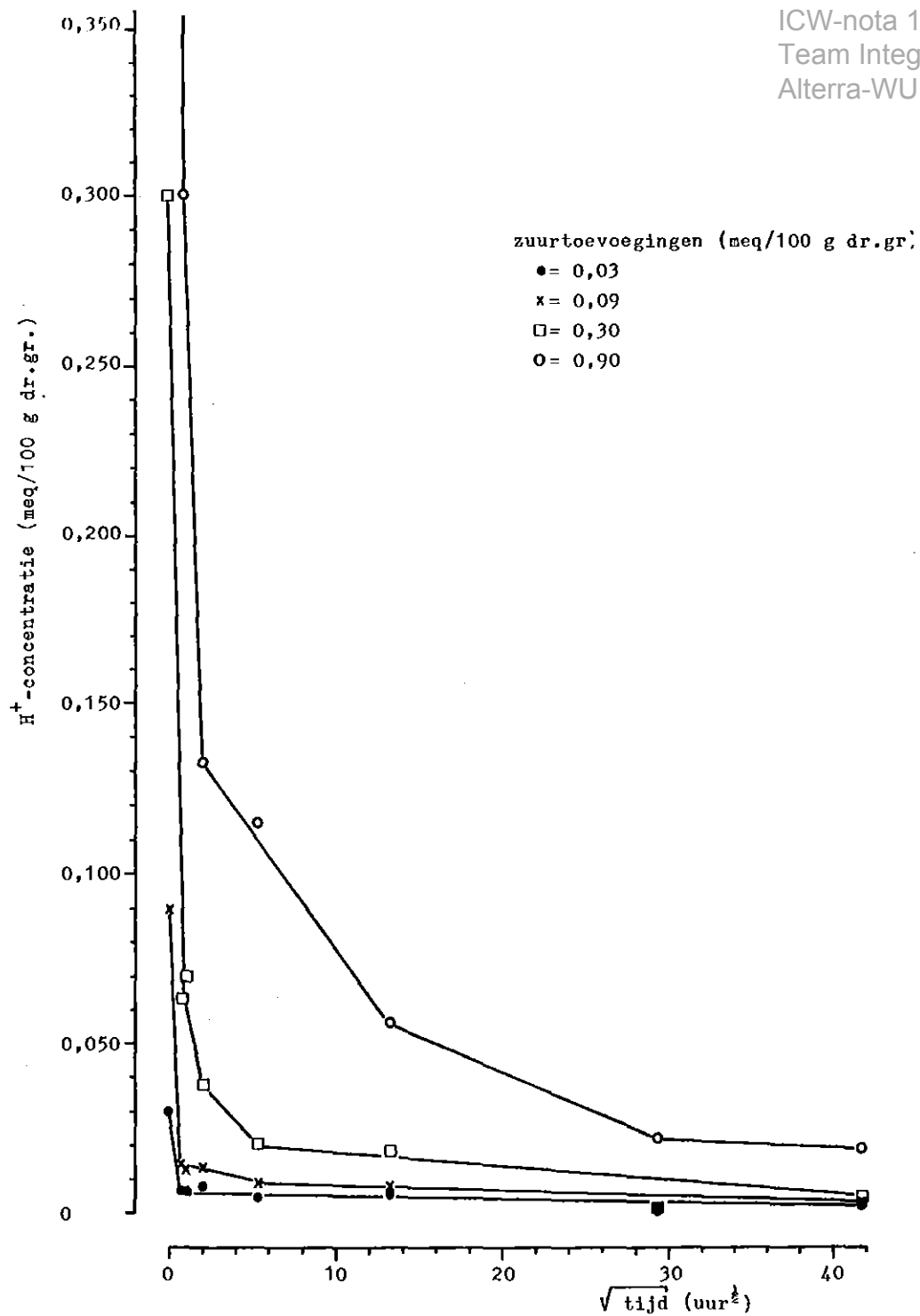


Fig. 4. Het verloop van de  $H^+$ -concentratie met de tijd bij schudproeven met demiwater als schudvloeistof

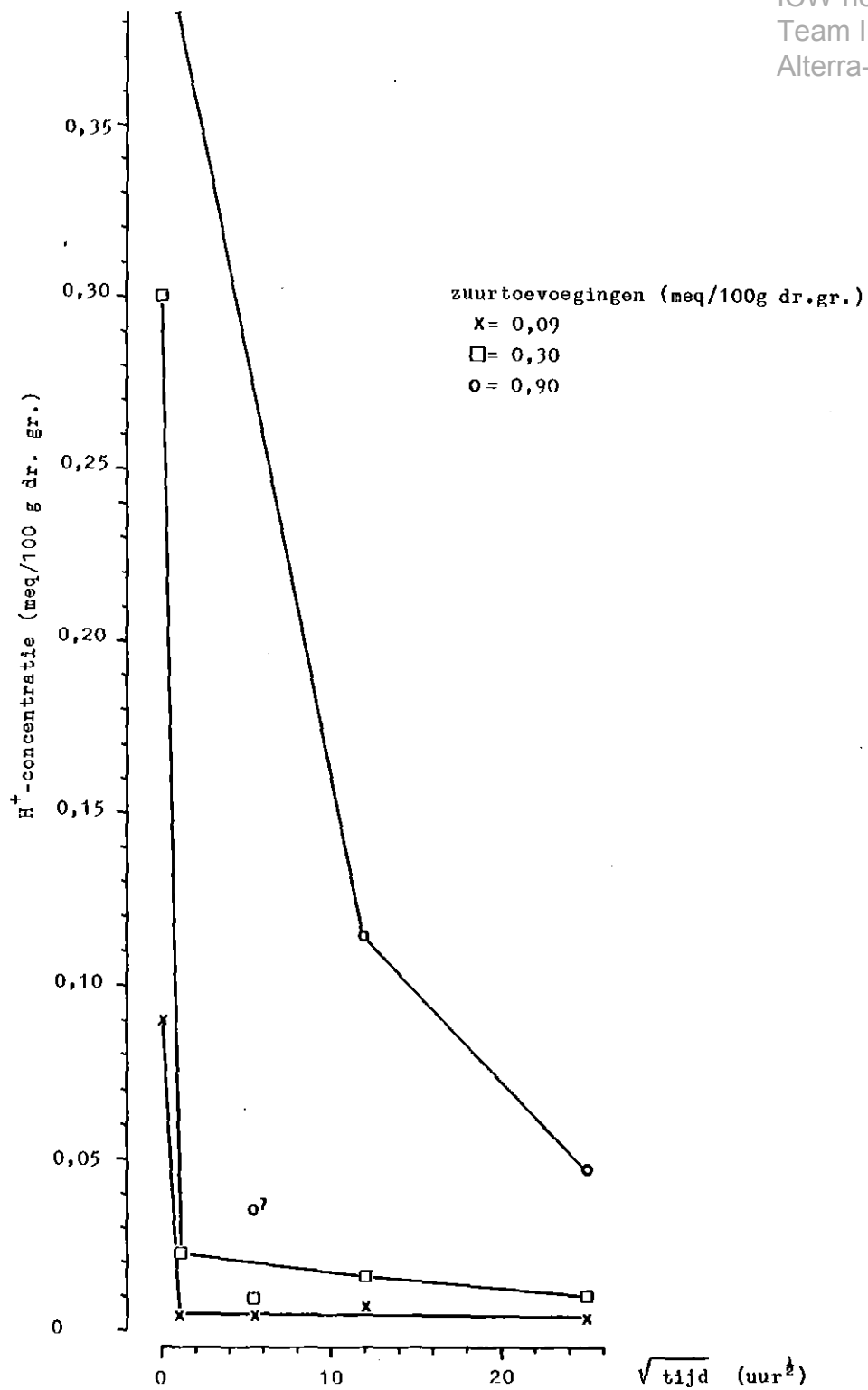


Fig. 5. Het verloop van de H<sup>+</sup>-concentratie met de tijd bij de schudproef met 1 N Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> als schudvloeistof

Tabel 3. De buffersnelheid (dH/dt) gedurende het eerste uur na de zuurtoevoeging in afhankelijkheid van de schudvloeistof

Zuurtoevoeging (meq/100 g dr.gr.)	dH/dt (meq/100 g dr.gr/uur) van t=0 tot t=1 uur voor de schudproef met als schudvloeistof	
	demiwater	1,0 N $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ -oplossing
0,09	0,076	0,085
0,3	0,24	0,28
0,9	0,60	0,52

zoutniveau een extra hoeveelheid  $\text{H}^+$  aan oxydeoppervlakken geadsorbeerd (BOLT en BRUGGENWERT, 1976). Hierbij wordt geen kation gemobiliseerd maar wordt gelijktijdig een anion geadsorbeerd. Zuur dat op deze wijze wordt gebufferd leidt dus tot anionconsumptie in plaats van tot kationproductie. In tabel 4 is voor twee schudtijden (1 uur en 630 uur) de hoeveelheid gebufferd zuur ( $\Delta\text{H}$ ) en de kationproductie ( $\Delta\text{Kat}$ ) bij de schudproef met  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  gegeven. De bijdrage van  $\text{H}^+$ -adsorptie aan oxydeoppervlakken kan op grond van deze gegevens niet worden gekwantificeerd maar ook niet worden uitgesloten. De hoeveelheid vrijgekomen kationen ( $\Delta\text{Kat}$ ) is voor een schudtijd van 1 uur veel hoger dan de hoeveelheid gebufferd zuur. De reden hiervoor is niet duidelijk. Ten dele

Tabel 4. De hoeveelheid gebufferd zuur ( $\Delta\text{H}$ ) en de kationproductie ( $\Delta\text{Kat}$ ) bij de schudproef met 1 N  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$

Zuurtoevoeging (meq/100 g)	Schudtijd (uur)	$\Delta\text{H}^*$ (meq/l)	$\Delta\text{Kat}^{**}$ (meq/l)
0,09	1	0,248	0,839
0,3	1	0,794	1,344
0,9	1	1,407	2,205
0,09	630	0,251	0,172
0,3	630	0,836	0,619
0,9	630	2,464	2,002

$$*\Delta\text{H} = [\text{H}^+]_{t=0} - [\text{H}^+]_{t=i} \quad (t = \text{de schudtijd})$$

$$**\Delta\text{Kat} = \left( \sum \text{Kationen, met zuurtoevoeging} - \sum \text{Kationen, geen zuurtoevoer} \right)_{t=i}$$



zal de onnauwkeurigheid bij de bepaling van de vrijgekomen hoeveelheid  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  en  $\text{K}^+$  (aftrekken van twee grote getallen) dit verschil kunnen veroorzaken. Bij schudtijd 630 uur is de kationproduktie te laag om de zuurconsumptie te kunnen verklaren. Mogelijk kan hier  $\text{H}^+$ -adsorptie en anionadsorptie aan oxydeoppervlakken een rol bij de zuurbuffering spelen.

### 3.1.1. De bijdrage van de kationen tot de zuurbuffering

Als gevolg van de zuurconsumerende reacties werden kationen uit de vaste fase vrijgemaakt. De snelheid waarmee dit gebeurde hangt evenals de buffersnelheid af van de zuurgraad en de reeds gebufferde hoeveelheid zuur. De invloed van de hoeveelheid gebufferd zuur uit zich als een tijdseffect. Achtereenvolgens wordt de rol van de volgende kationen bij de zuurbuffering besproken:

$\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  en  $\text{Na}^+$

#### Kalium

Uit de resultaten van de schudproef met demiwater als schudvloeistof (fig. 6) blijkt een duidelijk tijdseffect op het vrijkomen van  $\text{K}^+$ -ionen. Uitgezet tegen de wortel uit de tijd neemt de  $\text{K}^+$ -concentratie gedurende de eerste 24 uur parabolisch, vervolgens van 24 tot 857 uur lineair en tenslotte hyperbolisch toe. Dit resultaat stemt overeen met de bevindingen van BUSENBERG en CLEMENCY (1976) die de verwerking van enkele kaliumveldspaten na zuurtoevoeging in een lange termijnproef (tot 1200 uur) beschrijven.

Zij komen tot de conclusie dat deze verwerking in vier fasen verloopt:

1e fase van  $t = 0$  tot  $t = 1$  minuut

In deze fase vindt momentane uitwisseling van geadsorbeerde kationen aan de veldspaten plaats.

2e fase van  $t = 1$  minuut tot  $t = 50$  à  $100$  uur

De fase waarin de eerste snelle afbraak van het veldspaat plaats vindt. Uit de afbraakprodukten ontstaan secundaire produkten die de veldspaten als een diffuse laag omgeven. De concentratie van de kationen neemt parabolisch met  $\sqrt{t}$  toe. Dit concentratieverloop kon worden beschreven met de empirische formule  $c = kt^n$ .

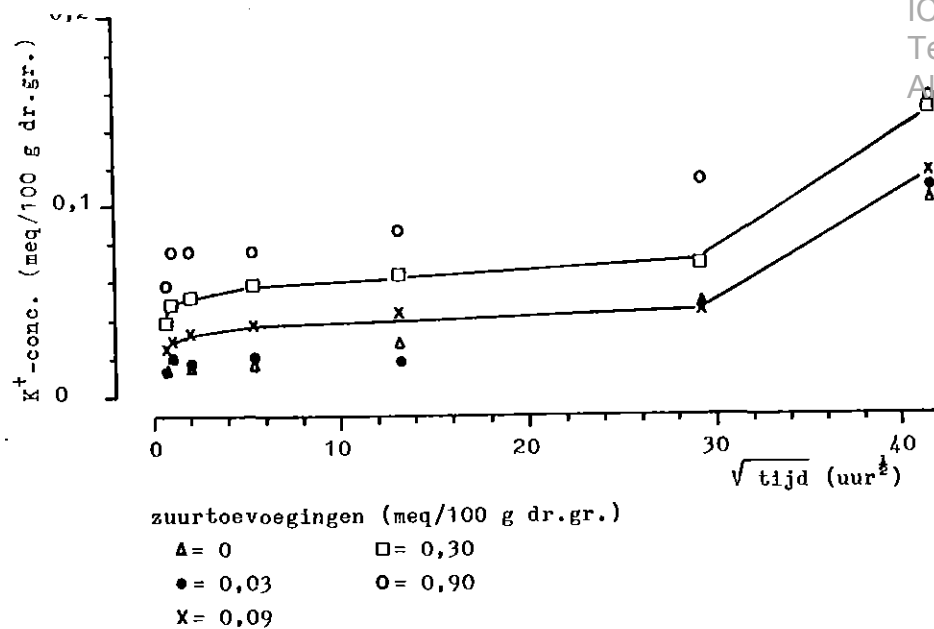


Fig. 6. Het verloop van de kaliumconcentratie met de tijd bij de schudproef met demiwater als schudvloeistof

3e fase van  $t = 50$  à  $100$  uur tot  $t = \text{ca. } 500$  uur

Een fase waarin de snelheid, waarmee de kationen vrijkomen wordt bepaald door de diffusiesnelheid door de laag secundaire produkten. De kationenconcentratie neemt lineair met  $\sqrt{t}$  toe en kon worden beschreven met de formule  $c = a + kt^{\frac{1}{2}}$ .

4e fase na  $t = \text{ca. } 500$  uur

De 'steady state'. In deze fase neemt de concentratie lineair met de tijd dus hyperbolisch met  $\sqrt{t}$  toe. De rond de veldspaten ontstane secundaire produkten lossen nu even snel op als dat zij worden gevormd. Het concentratieverloop kon worden beschreven met de formule  $c = a + kt$ .

Busenberg en Clemency gebruikten voor hun proeven schone, nog niet verweerde veldspaten. De in de grond van deze proef aanwezige veldspaten (aangetoond via röntgendiffractieanalyse) waren reeds 'voorverweerd'. Vóór de zuurtoevoeging bevonden zij zich in de 4e afbraakfase: de rond de veldspaten gevormde laag secundaire produkten nam niet meer in dikte toe; de veldspaten verweerden met een constante snelheid. Door toevoeging van het zuur nam de diffusiesnelheid van  $H^+$  door de laag secundaire produkten toe. Dientengevolge werd het veldspaat met een verhoogde snelheid afgebroken (de nieuwe 2e fase). Vervolgens breidde de laag secundaire produkten zich uit (de nieuwe 3e fase), totdat een

constante dikte is bereikt (de nieuwe 4e fase).

Niet alleen de tijd, maar óók de hoeveelheid toegevoegd zuur heeft invloed op de kaliumconcentratie (fig. 7). Deze neemt lineair toe met de zuurtoevoeging. Oorspronkelijk is 0,017 meq  $K^+$  per 100 g droge grond aanwezig. Voor de schudtijd 0,5 uur geldt dat per milliequivalent zuur toegevoegd de kaliumconcentratie toeneemt met 0,048 meq per 100 g droge grond. Deze toename zal in ieder geval een gevolg zijn van uitwisseling van  $K^+$  aan het adsorptiecomplex tegen de  $H^+$  toegevoegd. Op grond van wat eerder gesteld is met betrekking tot de zuurbuffering kan zelfs bij deze korte schudtijd verweringsprocessen niet worden uitgesloten. Het lijkt aannemelijk dat de verwerkingssnelheid toeneemt bij hogere zuurtoevoegingen.

Bij de schudproef met 1 N  $Sr(NO_3)_2$  kan geen  $K^+$  meer vrijkomen van het adsorptiecomplex. De toename in  $K^+$ -concentratie in de tijd (zie fig. 8) moet dus geheel worden toegeschreven aan verwerking van K-houdende mineralen. Opmerkelijk is, dat in aanwezigheid van  $Sr(NO_3)_2$  per tijdseenheid beduidend meer kalium wordt vrijgemaakt (vergelijk fig. 6 en 8). Misschien komt dit doordat het bij verwerking vrijgekomen kalium nu niet kan worden geadsorbeerd. Dit zou betekenen, dat door de uit fig. 6 af te leiden verwerkingssnelheden de werkelijkheid wordt onderschat.

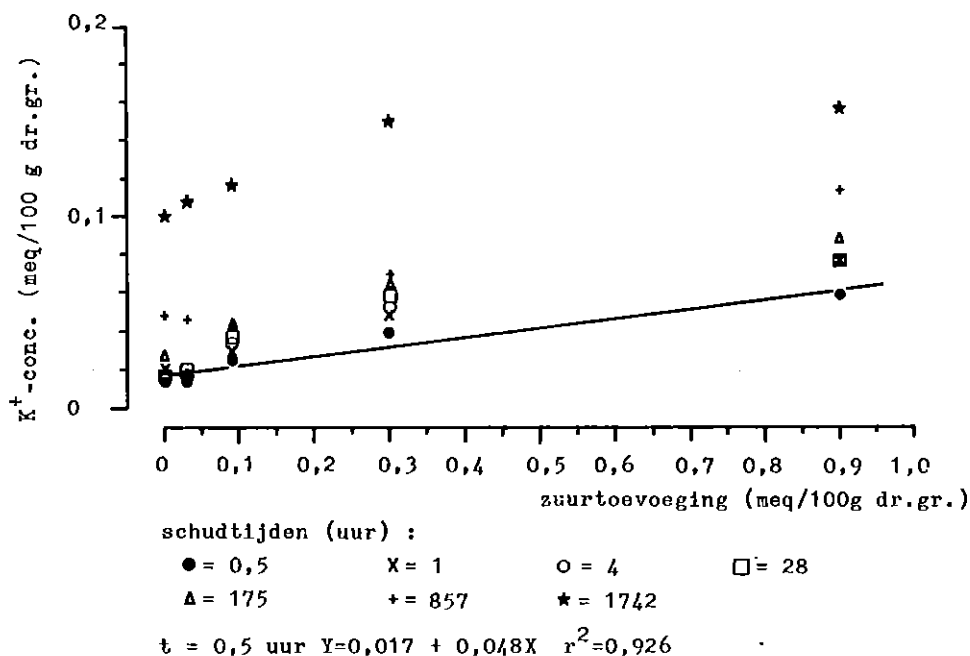


Fig. 7. De kaliumconcentratie als functie van de hoeveelheid toegevoegd zuur (schudproef met demiwater)

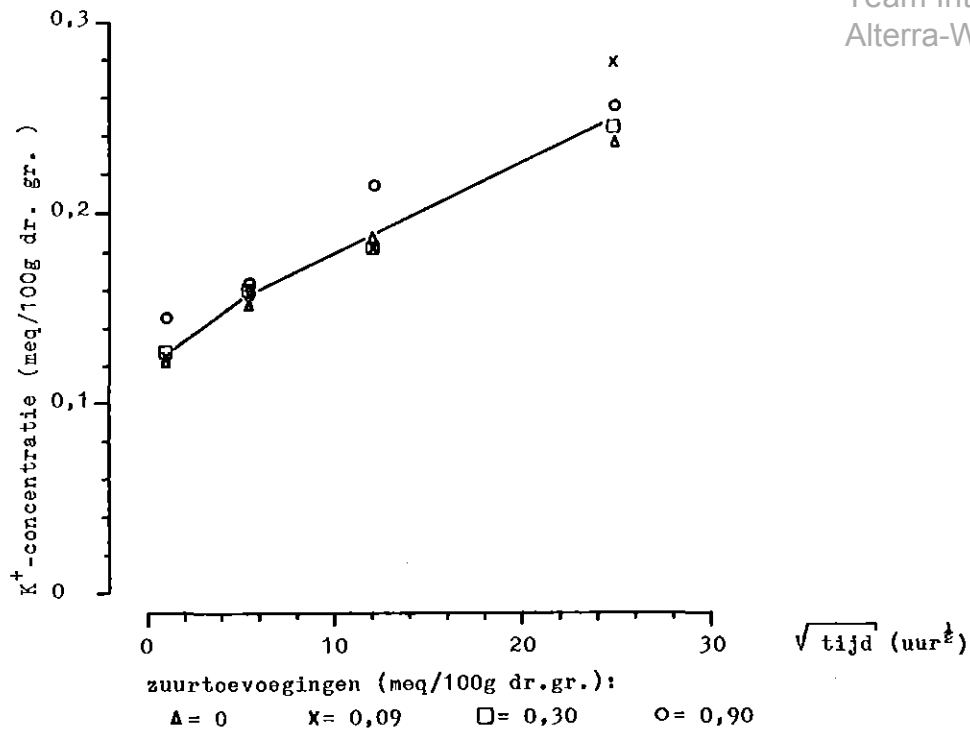


Fig. 8. Het verloop van de kaliumconcentratie met de tijd bij de schudproef met 1 N  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  als schudvloeistof

#### Magnesium

Het verweringsbeeld van magnesium lijkt op dat van kalium, met name voor de hoogste zuurtoevoeging (fig. 9). De invloed van de schudtijd is echter geringer dan bij kalium. Magnesium komt met een lagere snelheid vrij. Mogelijk is er sprake van vertering van een kalium en magnesium houdend mineraal.

Tussen de magnesiumconcentratie en de zuurtoevoeging bestaat een lineair verband (fig. 10). Bij het begin van de proef ( $t=0,5$  uur, geen zuurtoevoeging) is  $0,016 \text{ meq Mg}^{2+}$  per 100 g droge grond in de oplossing aanwezig. Per milliequivalent  $\text{H}^+$  toegevoegd komt  $0,113 \text{ meq Mg}^{2+}$  vrij, voornamelijk tengevolge van omwisseling.

Toevoeging van 1 N  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  heeft tot gevolg, dat de verschillen tussen de zuurtoevoeging en het tijdseffect vervagen (fig. 11). Door  $\text{Sr}^{2+}$  wordt al het geadsorbeerde magnesium vrijgemaakt. Het effect van de zuurtoevoeging en van de tijd wordt waarschijnlijk overschaduwd door het effect van monstervariabiliteit (meer of minder geadsorbeerd magnesium).

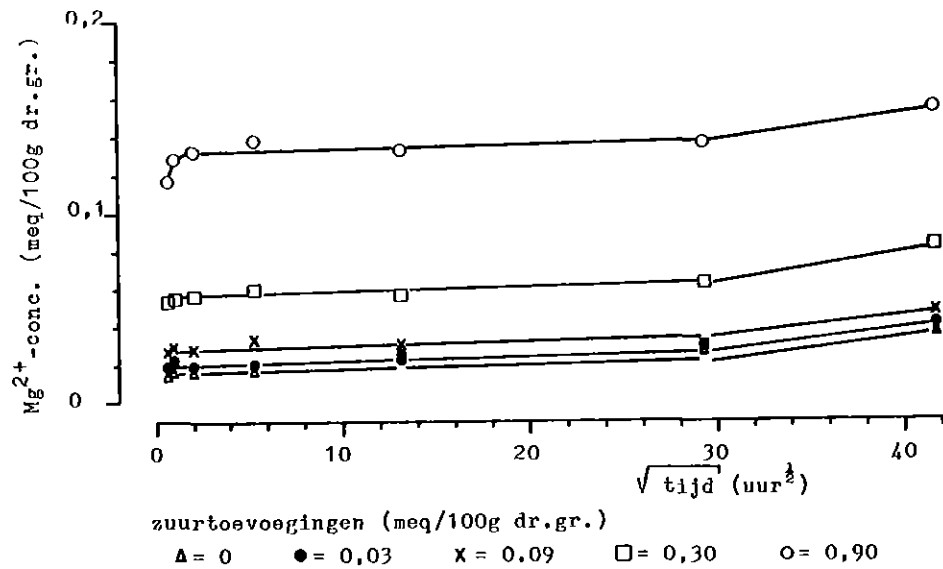


Fig. 9. Het verloop van de magnesiumconcentratie met de tijd bij de schudproef met demiwater als schudvloeistof

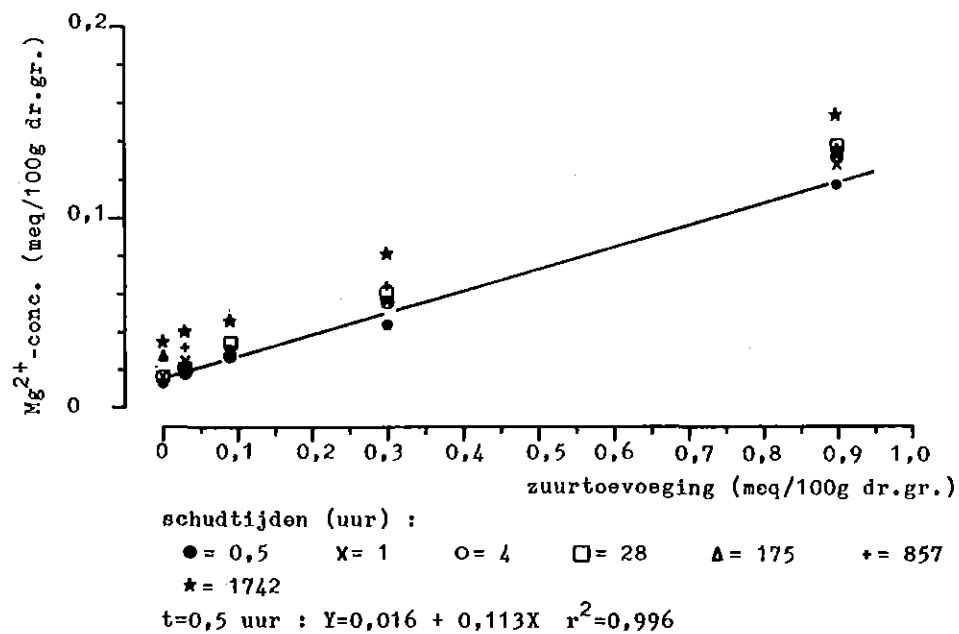


Fig. 10. De magnesiumconcentratie als functie van de hoeveelheid toegevoegd zuur (schudproef met demiwater)

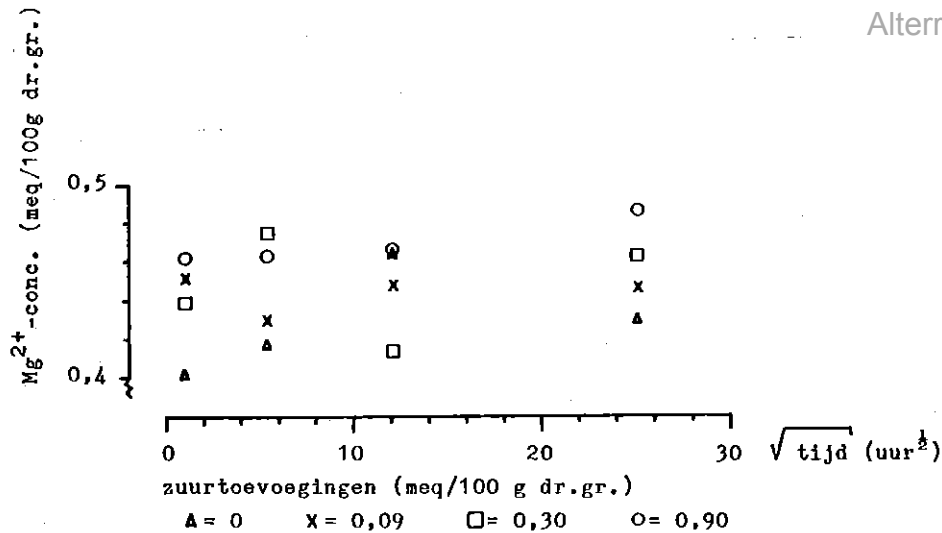


Fig. 11. Het verloop van de magnesiumconcentratie met de tijd bij de schudproef met 1 N  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  als schudvloeistof

### Calcium

Het verloop van de calciumconcentratie met de tijd bij de schudproef met demiwater is weergegeven in fig. 12. De tijd heeft duidelijk geen invloed op de calciumconcentratie. Dit betekent dat er geen langzaam verwerende Ca-houdende mineralen aanwezig zijn. Desondanks is  $\text{Ca}^{2+}$  het belangrijkste kation aan het adsorptiecomplex (tabel 6).

Oók de calciumconcentratie neemt lineair met de zuurtoevoeging toe. De beginconcentratie (geen zuurtoevoeging) is 0,064 meq  $\text{Ca}^{2+}$  per 100 g droge grond en per milliequivalent  $\text{H}^+$  toegevoegd wordt 0,531 meq  $\text{Ca}^{2+}$  gedesorbeerd (fig. 13).

Bij de proef met 1 N  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  heeft de zuurtoevoeging weinig invloed meer op de calciumconcentratie (fig. 14). Dit is in overeenstemming met de conclusie dat er geen verweerbare mineralen aanwezig zijn. De punten van fig. 14 vertonen een aanzienlijke spreiding. Ook nu moet worden geconcludeerd, dat monstervariabiliteit hieraan ten grondslag ligt. De geadsorbeerde hoeveelheid calcium is naar schatting gelijk aan 2,26 meq per 100 g droge grond. Een kleine monstervariabiliteit kan zodoende leiden tot een groot verschil in  $\text{Ca}^{2+}$ -concentratie.

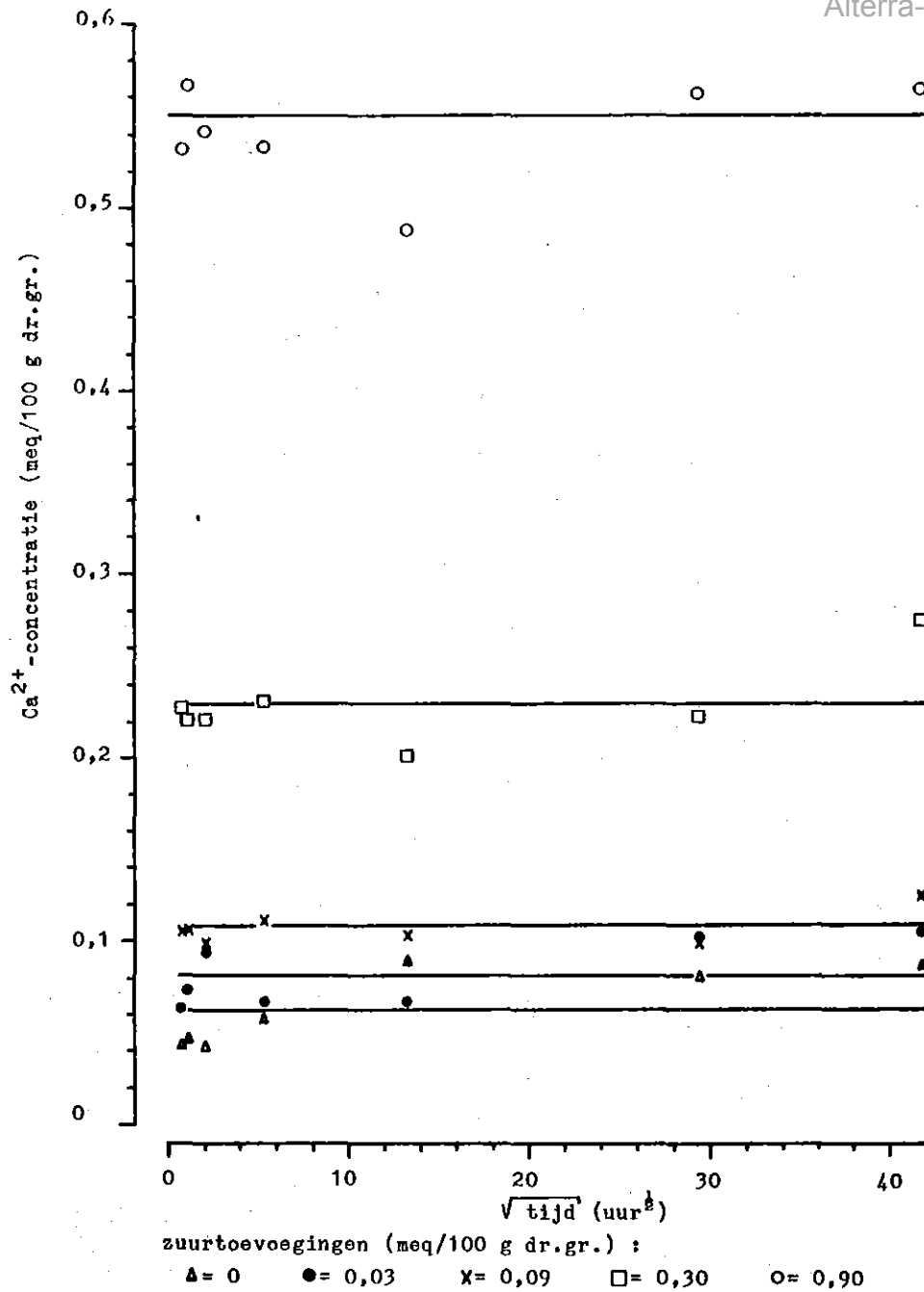


Fig. 12. Het verloop van de calciumconcentratie met de tijd bij de schudproef met demiwater als schudvloeistof

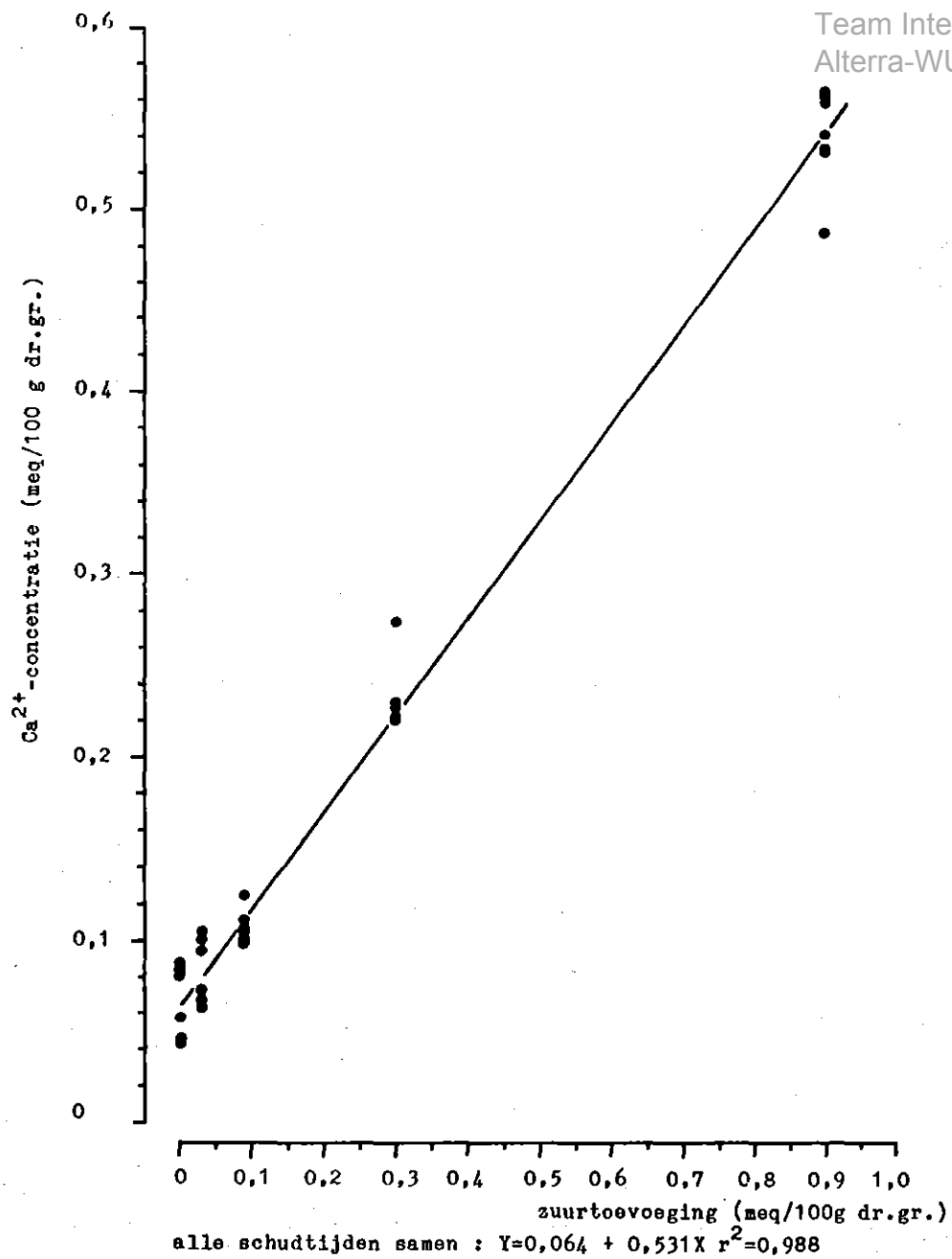


Fig. 13. De calciumconcentratie als functie van de hoeveelheid toegevoegd zuur (schudproef met demiwater)



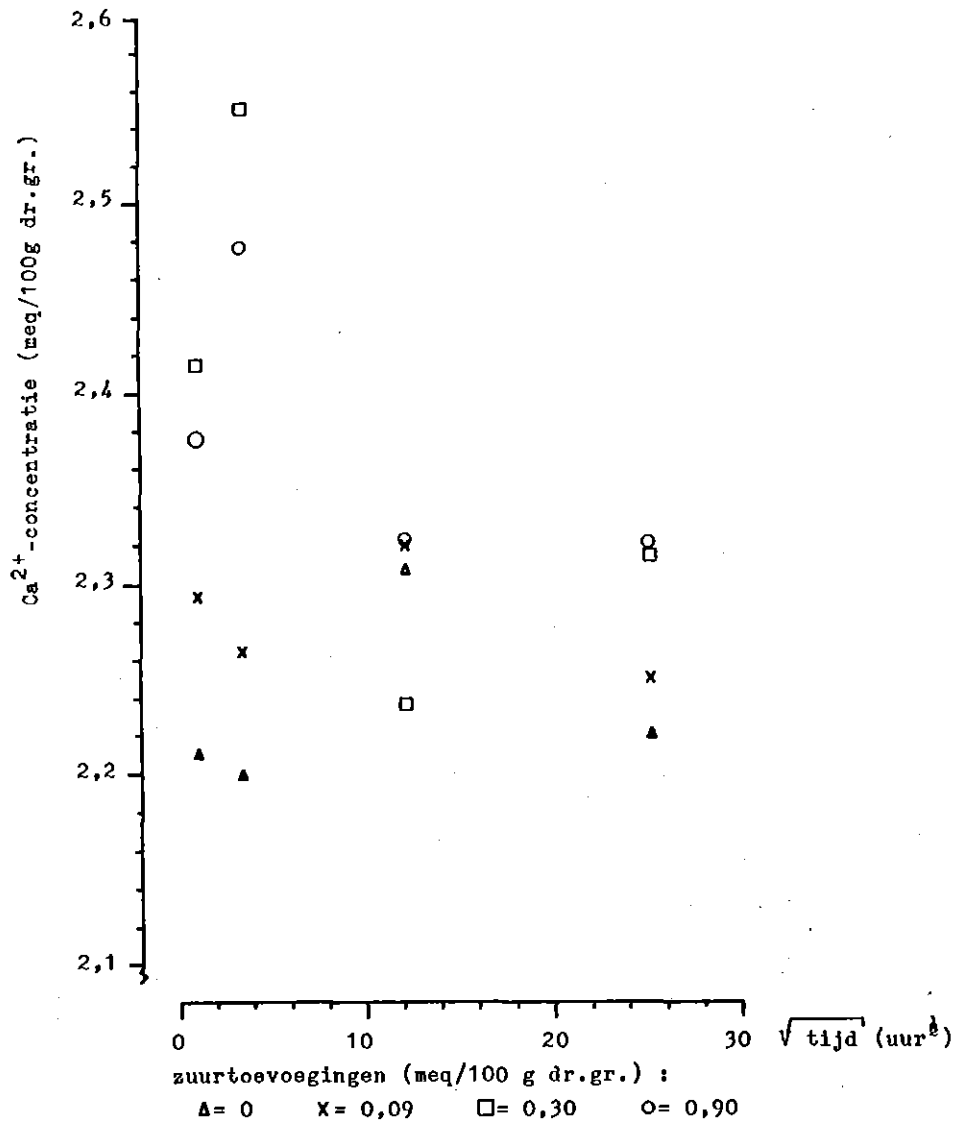
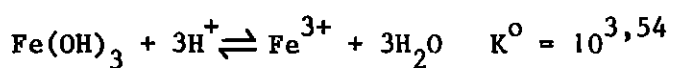


Fig. 14. Het verloop van de calciumconcentratie met de tijd bij de schudproef met 1 N  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  als schudvloeistof

#### IJzer

Met betrekking tot dit element doet zich allereerst de vraag voor, of het bepaalde ijzer als tweewaardig dan wel als driewaardig kation voorkomt. De gemeten ijzerconcentraties variëren van ca. 0,5 mg/l tot 20 mg/l. Amorf  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  is het best oplosbare  $\text{Fe}(\text{III})$ -hydroxyde, volgens de reactie:



Amorf

en slaat binnen enkele uren neer, wanneer oplosbare Fe(III)-zouten aan de grond worden toegevoegd (LINDSAY, 1979). In tabel 5 is het ionprodukt  $(\text{Fe}^{3+})/(\text{H}^+)^3$  voor enkele situaties gegeven. Het blijkt dat de gemeten ijzerconcentraties bij de heersende zuurgraad te hoog zijn om een evenwicht met amorf  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  te veronderstellen. Daarom is aangenomen, dat ijzer in de vorm van tweewaardige ionen in de oplossing voorkomt.

Het verloop van de  $\text{Fe}^{2+}$ -concentratie met de tijd is weergegeven in fig. 15. De laatste twee punten van de hoogste zuurtoevoeging, gemarkeerd met ?, zijn afwijkend, zoals ook blijkt uit de fig. 16 en 18. Een duidelijk tijdseffect is niet waar te nemen. Met de tijd lijkt de  $\text{Fe}^{2+}$ -concentratie af te nemen. Met de tijd neemt de pH van de oplossing toe en met de pH neemt de  $\text{Fe}^{2+}$ -concentratie af, hetgeen te zien is in fig. 16. Kennelijk wordt de  $\text{Fe}^{2+}$ -concentratie gereguleerd door een pH-afhankelijke evenwichtsreactie. In fig. 17 is de  $\text{Fe}^{2+}$ -activiteit logaritmisch uitgezet tegen de pH. Tevens zijn de oplosbaarheidslijnen van een aantal  $\text{Fe}^{2+}$ -houdende mineralen opgenomen. Een mineraal dat de  $\text{Fe}^{2+}$ -concentratie reguleert kon niet worden gevonden.

Tabel 5. Het ionprodukt  $(\text{Fe}^{3+})/(\text{H}^+)^3$  voor enkele situaties van schudproef I

Schudtijd (uur)	Zuurtoevoeging (meq/100 g.)		pH	I (mol/l)	Fe (mg/l)	$\gamma_{\text{Fe(III)}}^*$	$(\text{Fe}^{3+})/(\text{H}^+)^3$
0,5	0,3	HCl	3,64	0,002	3,46	0,659	$3,40 \cdot 10^6$
0,5	0,3	$\text{HNO}_3$	3,86	0,002	3,68	0,659	$1,65 \cdot 10^7$
1	0	$\text{HNO}_3$	4,93	0,001	1,41	0,738	$1,15 \cdot 10^{10}$
4	0,9	HCl	3,57	0,005	8,87	0,540	$4,40 \cdot 10^6$
4	0,3	$\text{HNO}_3$	3,99	0,002	2,40	0,659	$2,64 \cdot 10^7$
27	0,3	HCl	4,17	0,002	2,17	0,659	$8,29 \cdot 10^7$
28	0,03	$\text{HNO}_3$	4,80	0,001	0,47	0,738	$1,56 \cdot 10^9$
174	0,09	HCl	4,53	0,001	1,19	0,738	$6,12 \cdot 10^8$
847	0,9	HCl	4,18	0,005	14,20	0,540	$4,76 \cdot 10^8$
867	0,9	$\text{HNO}_3$	4,20	0,005	15,55	0,540	$5,99 \cdot 10^8$

\*de activiteitscoëfficiënt ( $\gamma$ ) is berekend met de Extended Debye-Hückel vergelijking

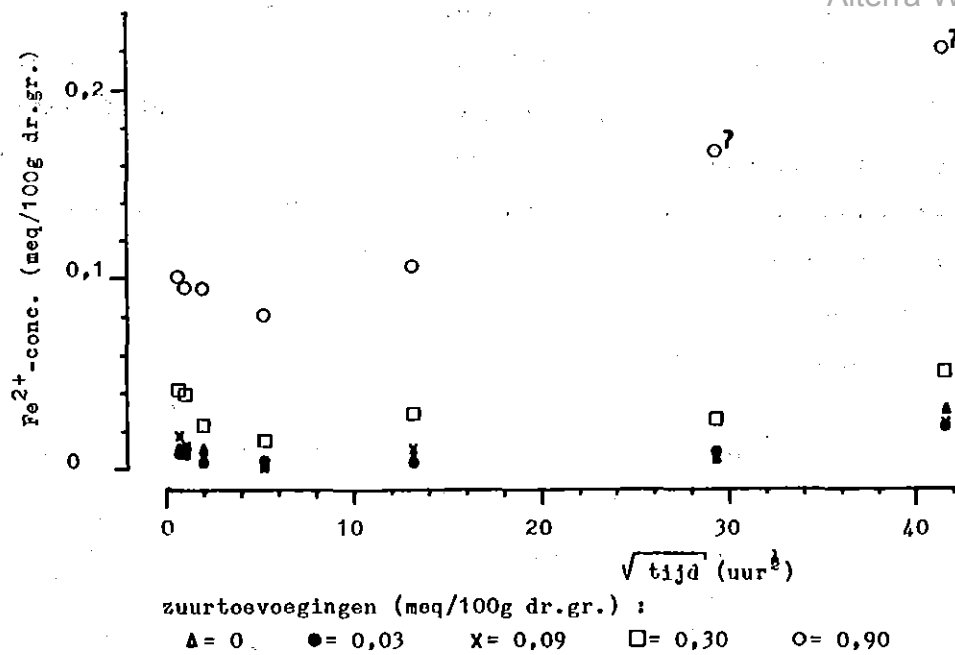


Fig. 15. Het verloop van de ijzerconcentratie met de tijd bij de schudproef met demiwater als schudvloeistof

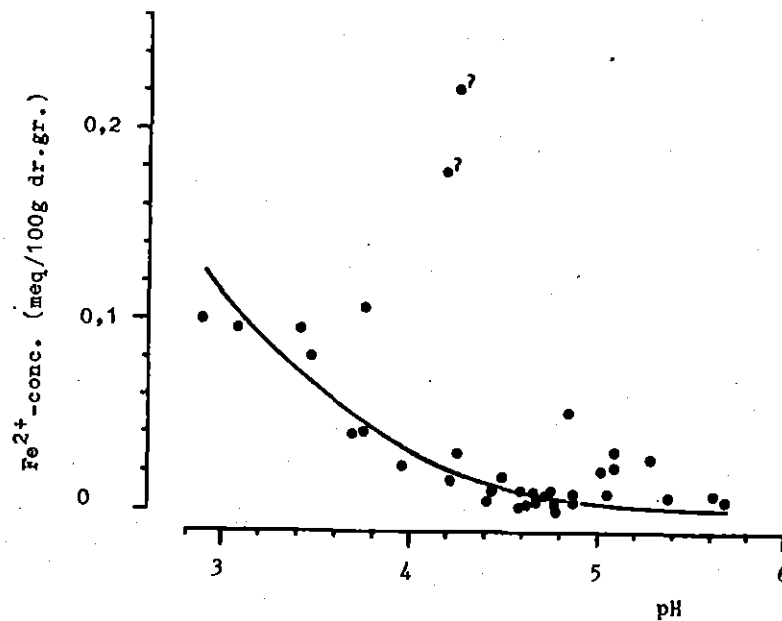
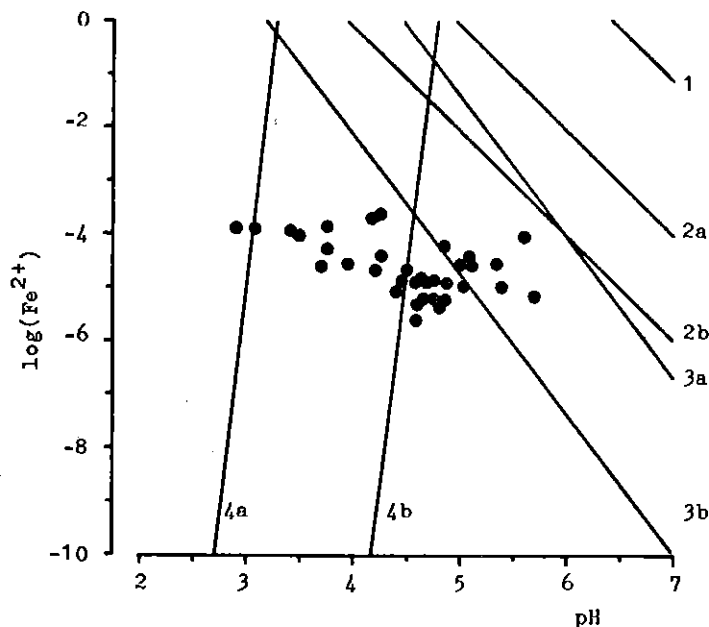


Fig. 16. De ijzerconcentratie als functie van de pH (schudproef met demiwater)

Met de hoeveelheid zuur neemt de ijzerconcentratie lineair toe (fig. 18). Na een half uur is zonder zuurtoevoeging 0,009 meq Fe<sup>2+</sup> per 100 g droge grond in de oplossing aanwezig. Per milliequivalent H<sup>+</sup> wordt via desorptie en oplossing 0,103 meq Fe<sup>2+</sup> gemobiliseerd.



evenwichtsvergelijkingen (naar Lindsay, 1979) :  
lijn no.

			log K°
1	Fe(II)-hydroxide	$\text{Fe(OH)}_2 + 2\text{H}^+ = \text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	12,90
		$\log(\text{Fe}^{2+}) = 12,90 - 2\text{pH}$	
2	sideriet	$\text{FeCO}_3 + 2\text{H}^+ = \text{Fe}^{2+} + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$	7,92
2a	$P_{\text{CO}_2} = 0,01 \text{ atm}$	$\log(\text{Fe}^{2+}) = 9,92 - 2\text{pH}$	
2b	$P_{\text{CO}_2} = 1 \text{ atm}$	$\log(\text{Fe}^{2+}) = 7,92 - 2\text{pH}$	
3	magnetiet	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{H}^+ + 2\text{e} = 3\text{Fe}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	35,69
3a	$E_h = 0 \text{ mv. (pe=0)}$	$\log(\text{Fe}^{2+}) = 11,9 - 8/3\text{pH}$	
3b	$E_h = 300 \text{ mv. (pe=5,07)}$	$\log(\text{Fe}^{2+}) = 8,5 - 8/3\text{pH}$	
4	pyriet	$\text{FeS}_2 + 8\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}^{2+} + 16\text{H}^+ + 2\text{SO}_4^{2-} + 14\text{e}$	-84,01
4a	$E_h = 0 \text{ mv. (pe=0)}$	$\log(\text{Fe}^{2+}) = -76,8 + 16\text{pH}$	
4b	$E_h = 100 \text{ mv. (pe=1,69)}$	$\log(\text{Fe}^{2+}) = -53,14 + 16 \text{ pH}$	

Fig. 17. Het effect van de pH op de oplosbaarheid van verschillende Fe(II) houdende mineralen

Bij de proef met 1 N  $\text{Sr(NO}_3)_2$  lijkt de  $\text{Fe}^{2+}$ -concentratie eveneens met de tijd af te nemen (fig. 19). Ook hier neemt met de tijd de pH toe.

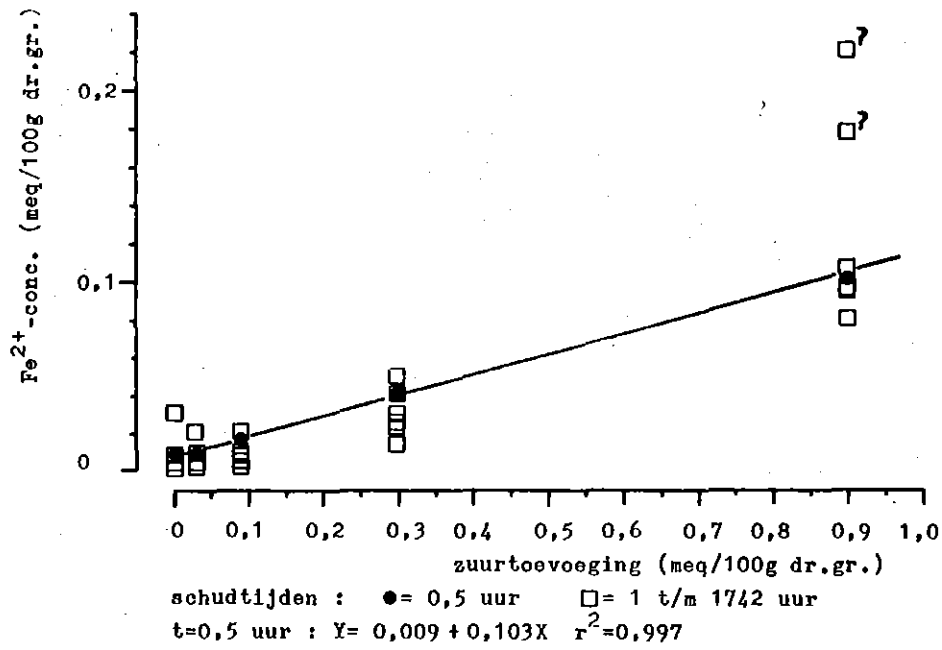


Fig. 18. De ijzerconcentratie als functie van de hoeveelheid toegevoegd zuur (schudproef met demiwater)

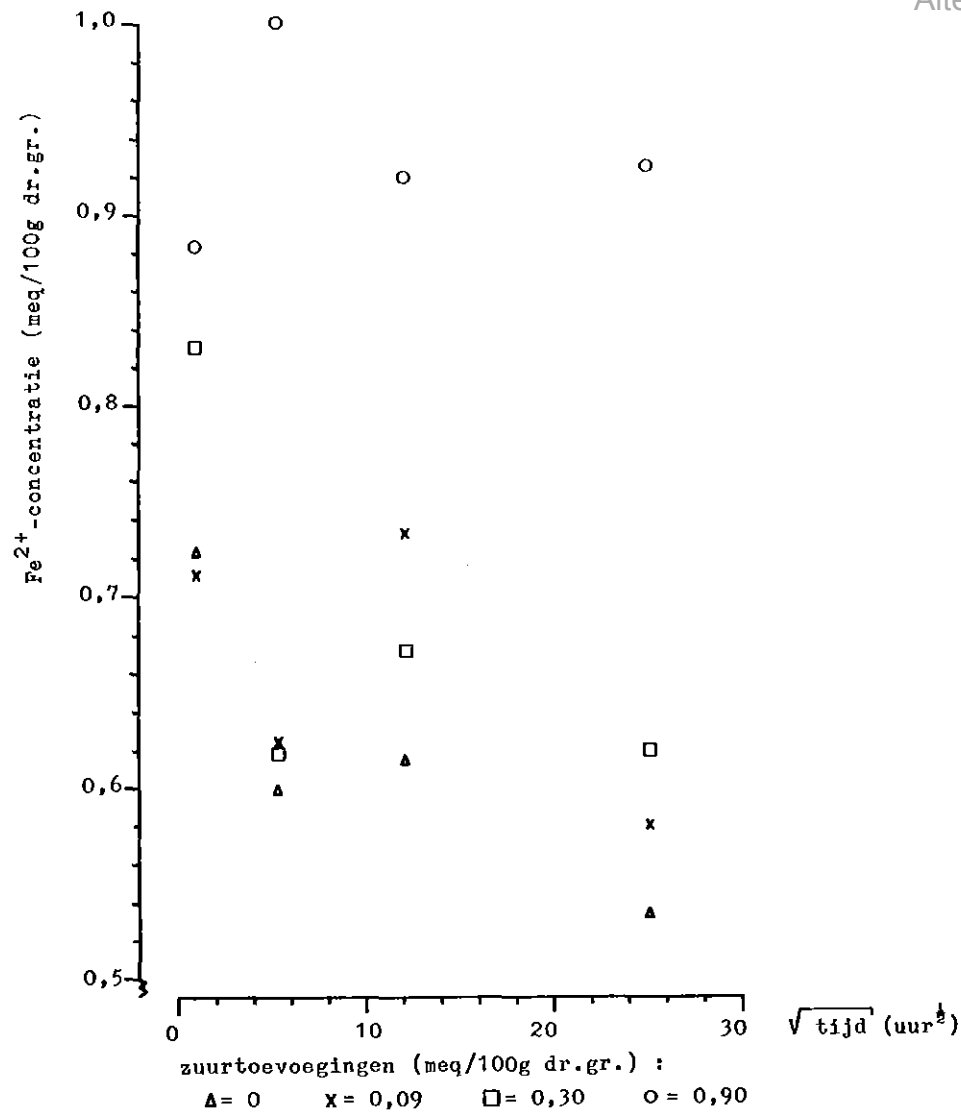
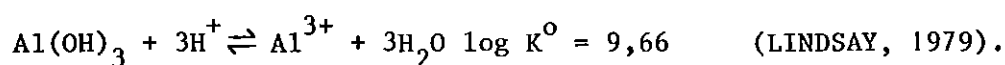


Fig. 19. Het verloop van de ijzerconcentratie met de tijd bij de schudproef met 1 N Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> als schudvloeistof

#### Aluminium

De bijdrage van aluminium tot de zuurbuffering was nauwelijks meetbaar (fig. 20 en 21). Toch is het onaannemelijk dat, wanneer er een Al-houdend mineraal verweert (b.v. een veldspaat), er geen aluminium vrijkomt. Mogelijk wordt het gemobiliseerde aluminium uit de oplossing verwijderd door neerslag van bijvoorbeeld amorf Al(OH)<sub>3</sub>. De neerslagvorming verloopt volgens de reactie:



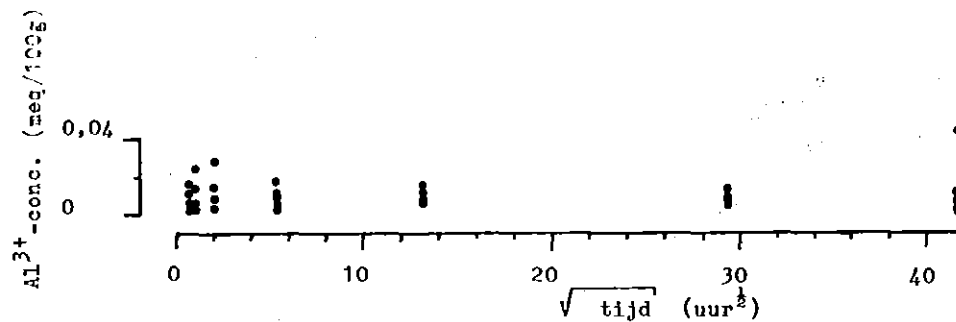


Fig. 20. Het verloop van de aluminiumconcentratie met de tijd bij de schudproef met demiwater als schudvloeistof

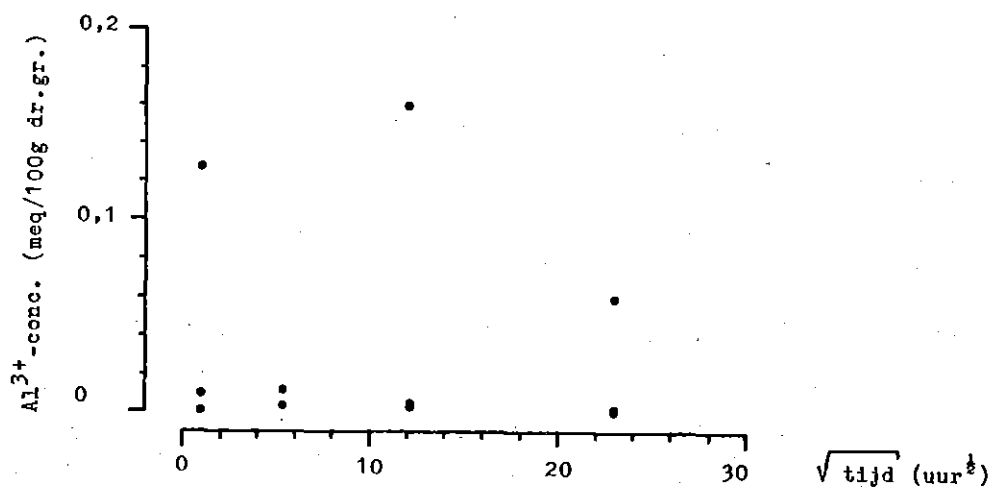


Fig. 21. Het verloop van de aluminiumconcentratie met de tijd bij de schudproef met 1 N  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  als schudvloeistof

Voor de schudproef met 1 N  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  zijn de  $\text{Al}^{3+}$ -concentraties logaritmisches uitgezet tegen de pH (fig. 22). De oplosbaarheidslijnen van Amorf  $\text{Al}(\text{OH})_3$  en gibbsiet ( $\gamma\text{Al}(\text{OH})_3$ ) zijn in dezelfde figuur opgenomen. Het lijkt erop, dat de Al-concentratie wordt gereguleerd door een anderssoortig mineraal dan amorf  $\text{Al}(\text{OH})_3$  of gibbsiet.

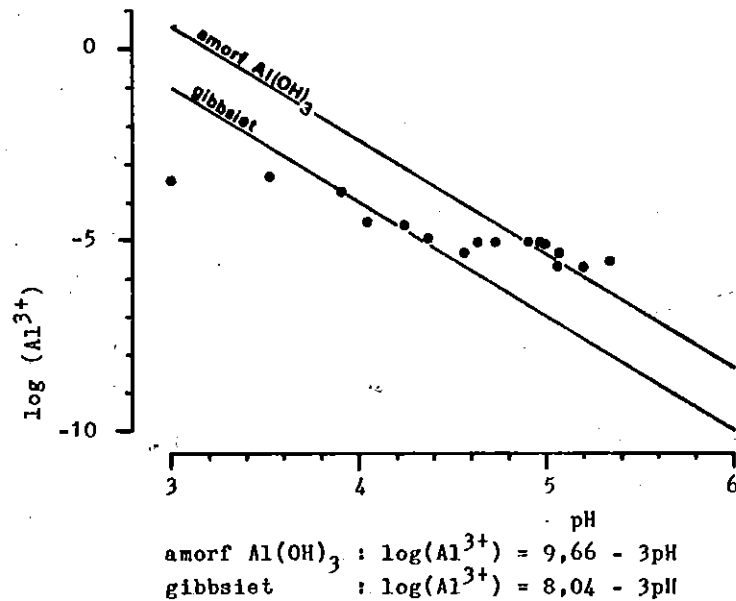


Fig. 22. De aluminiumconcentratie als functie van de pH (schudproef met 1 N  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ )

#### Mangaan

De bijdrage van mangaan tot de zuurbuffering is uitermate gering. Bij de proef met demiwater als schudvloeistof is de hoogste mangaanconcentratie 0,005 meq per 100 g droge grond. Een effect van de tijd op de mangaanconcentratie kon niet worden ontdekt. Al het in de oplossing aanwezige mangaan lijkt afkomstig te zijn van het adsorptiecomplex. Per milliequivalent  $\text{H}^+$  toegevoegd wordt 0,0044 meq  $\text{Mn}^{2+}$  per 100 g droge grond vrijgemaakt (fig. 23).

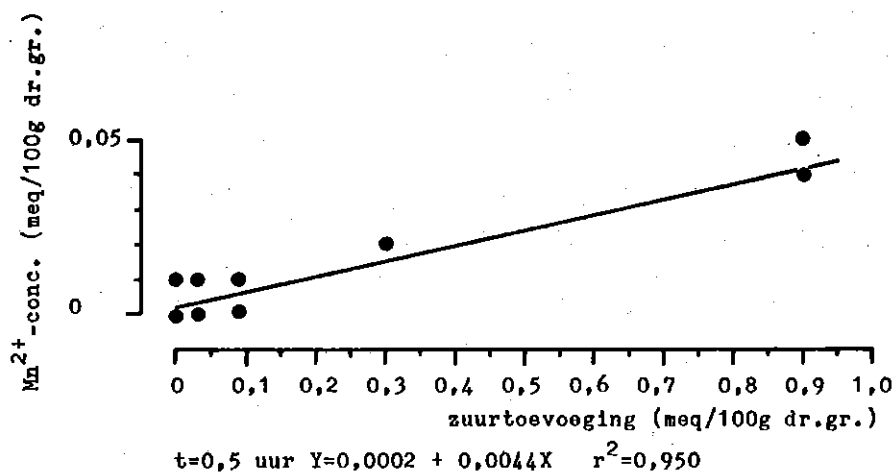


Fig. 23. De mangaanconcentratie als functie van de hoeveelheid toegevoegd zuur (schudproef met demiwater)



## Natrium

Fig. 24 laat het verloop van de  $\text{Na}^+$ -concentratie met de tijd zien. Gezien het verloop van de  $\text{Na}^+$ -concentratie bij de laagste zuurtoevoeging kan een tijdseffect niet zonder meer worden uitgesloten.

Door toevoeging van 1 N  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  wordt er geen natrium vrijgemaakt, waaruit zou moeten worden geconcludeerd dat er geen aantoonbare hoeveelheid natrium is geadsorbeerd. Dit is onwaarschijnlijk aangezien er wel  $\text{Na}^+$  in de oplossing aanwezig is.

Resumerend kan worden gesteld, dat in ieder geval twee processen een aantoonbare rol hebben gespeeld bij de zuurbuffering: omwisseling van kationen aan het adsorptiecomplex en verwerking van mineralen.

Omwisseling van kationen was kwantitatief het belangrijkste proces. Kalium, calcium, magnesium, ijzer en mangaan speelden hierbij een rol. Met behulp van de resultaten van de schudproef met 1 N  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  kan de bezetting van het adsorptiecomplex worden geschat. Deze is gegeven in tabel 6. Een schatting van de bezetting met  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$  en  $\text{H}^+$  kan niet worden gegeven.

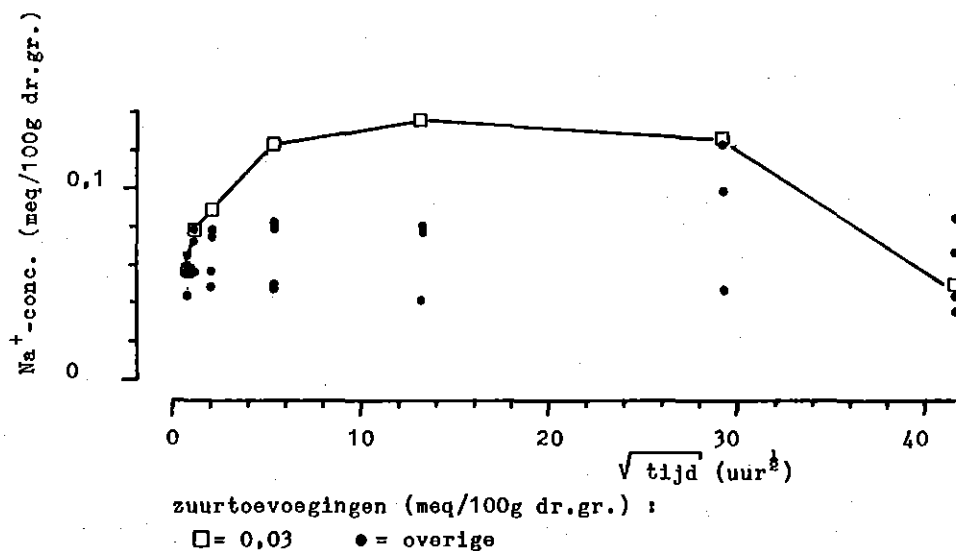


Fig. 24. Het verloop van de natriumconcentratie met de tijd bij de schudproef met demiwater als schudvloeistof

Tabel 6. De geschatte bezetting van  
het adsorptiecomplex

Element	Bezetting meq/100 g dr. gr.
K <sup>+</sup>	0,11
Ca <sup>2+</sup>	2,26
Mg <sup>2+</sup>	0,43
Fe <sup>2+</sup>	0,71
Mn <sup>2+</sup>	0,02

Voor twee elementen, kalium en magnesium, kon worden aangetoond dat zij vrijkomen via verwerking. De verwerkingssnelheid voor kalium is  $10^{-4}$  à  $10^{-5}$  meq/100 g dr. gr./uur, die voor magnesium is  $10^{-5}$  à  $10^{-6}$  meq/100 g dr. gr./uur. Het is mogelijk dat ook natrium via verwerking is vrijgekomen. Opmerkelijk is, dat calcium niet via verwerking vrijkomt, hoewel dit element verreweg het grootste deel van het adsorptiecomplex bezet.

### 3.1.2. De invloed van autotrofe denitrificatie op de zuurbuffering

In twee aan dit onderzoek voorafgaande kolomproeven, met een vergelijkbare pyriethoudende ondergrond, trad na 40 à 50 dagen nitraatverlies op (KOPPERS, 1984; ZEVENBERGEN, 1984). Dit nitraatverlies ging gepaard met een produktie van sulfaat en werd toegeschreven aan de activiteit van autotrofe denitrificerende bacteriën.

Een overzicht van een aantal chemisch mogelijke reacties waarbij nitraat wordt gereduceerd onder de vorming van sulfaat uit pyriet, is gegeven in tabel 7. Het blijkt dat dit denitrificatieproces kan leiden tot H<sup>+</sup>-consumptie of H<sup>+</sup>-produktie, afhankelijk van het omzettingsprodukt van nitraat en Fe<sup>2+</sup>. Zo wordt in de literatuur met betrekking tot de autotrofe microbiële denitrificatie altijd verwezen naar reacties met N<sub>2</sub> als omzettingsprodukt van nitraat (ALEXANDER, 1977; KÜLLE e.a., 1983; SCHLEGEL en ROBERTSON in KOPPERS, 1984). Een proces dat op zich zuurconsumerend is. Wordt het gevormde Fe<sup>2+</sup> geoxydeerd tot Fe<sup>3+</sup> en reageert dit met water verder onder de vorming van Fe<sup>3+</sup>-oxyden/hydroxyden (reacties 12 t/m 15), dan vindt er een netto H<sup>+</sup>-produktie plaats.

Tabel 7. Evenwichtsvergelijkingen met betrekking tot de oxydatie van pyriet ( $\text{FeS}_2$ )  
met behulp van nitraat (uit LINDSAY, 1979)

Reactie nr	Evenwichtsvergelijking					log $K^0$
1	$\text{FeS}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$	$= \text{Fe}^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-} + 16\text{H}^+ + 14\text{e}$				-84,01
2	$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + \text{e}$	$= \text{NO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$				13,03
(1+2)	$\text{FeS}_2 + 14\text{NO}_3^- + 12\text{H}^+$	$= \text{Fe}^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-} + 14\text{NO}_2(\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O}$				98,41
3	$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e}$	$= \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$				13,03
(1+3)	$\text{FeS}_2 + 7\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	$= \text{Fe}^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-} + 7\text{NO}_2^- + 2\text{H}^+$				7,20
4	$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e}$	$= 1/2 \text{N}_2\text{O}_3(\text{g}) + 3/2 \text{H}_2\text{O}$				30,62
(1+4)	$\text{FeS}_2 + 7\text{NO}_3^- + 5\text{H}^+$	$= \text{Fe}^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-} + 7/2 \text{N}_2\text{O}_3 + 5/2 \text{H}_2\text{O}$				130,33
5	$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}$	$= \text{NO}(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}$				48,41
(1+5)	$\text{FeS}_2 + 14/3 \text{NO}_3^- + 8/3 \text{H}^+$	$= \text{Fe}^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-} + 14/3 \text{NO} + 4/3 \text{H}_2\text{O}$				141,90
6	$\text{NO}_3^- + 5\text{H}^+ + 4\text{e}$	$= 1/2 \text{N}_2\text{O} + 5/2 \text{H}_2\text{O}$				75,52
(1+6)	$\text{FeS}_2 + 7/2 \text{NO}_3^- + 3/2 \text{H}^+$	$= \text{Fe}^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-} + 7/2 \text{N}_2\text{O} + 3/4 \text{H}_2\text{O}$				180,31
7	$\text{NO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5\text{e}$	$= 1/2 \text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}$				105,15
(1+7)	$\text{FeS}_2 + 14/5 \text{NO}_3^- + 4/5 \text{H}^+$	$= \text{Fe}^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-} + 14/10 \text{N}_2(\text{g}) + 2/5 \text{H}_2\text{O}$				210,41
8	$\text{NO}_3^- + 7\text{H}^+ + 6\text{e}$	$= \text{NH}_2\text{OH}^0 + 2\text{H}_2\text{O}$				67,69
(1+8)	$\text{FeS}_2 + 7/3 \text{NO}_3^- + 1/3 \text{H}^+ + 10/3 \text{H}_2\text{O}$	$= \text{Fe}^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-} + 7/3 \text{NH}_2\text{OH}$				73,93
9	$\text{NO}_3^- + 7\text{H}^+ + 6\text{e}$	$= \text{NH}(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}$				46,81
(1+9)	$\text{FeS}_2 + 7/3 \text{NO}_3^- + 1/3 \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$	$= \text{Fe}^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-} + 7/3 \text{NH}(\text{g})$				25,21
10	$\text{NO}_3^- + 8\text{H}^+ + 7\text{e}$	$= \text{NH}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}$				74,02
(1+10)	$\text{FeS}_2 + 2\text{NO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O}$	$= \text{Fe}^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-} + 2\text{NH}_2(\text{g})$				64,03
11	$\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 8\text{e}$	$= \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$				119,07
(1+11)	$\text{FeS}_2 + 7/4 \text{NO}_3^- + 6/4 \text{H}^+ + 11/4 \text{H}_2\text{O}$	$= \text{Fe}^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-} + 7/4 \text{NH}_4^+$				124,36

Eventuele vervolgreacties van  $\text{Fe}^{2+}$ :

12	$\text{Fe}^{2+}$	$= \text{Fe}^{3+} + \text{e}$
13	$\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	$= 3\text{H}^+ + \text{Fe}(\text{OH})_3$
14	$\text{Fe}^{3+} + 3/2 \text{H}_2\text{O}$	$= 3\text{H}^+ + 1/2 \text{Fe}_2\text{O}_3$
15	$\text{Fe}^{3+} + 2 \text{H}_2\text{O}$	$= 3\text{H}^+ + \text{FeOOH}$

Toevoeging van nitraat aan de grond kan dus de zuurconsumptie/-productie beïnvloeden. Om de invloeden van nitraat en zuursterkte op de zuurconsumptie te kunnen scheiden zijn de schudproeven I en II uitgevoerd met 2 zuren: HCl en  $\text{HNO}_3$ .

#### De sulfaatproductie

Productie van sulfaat kan een gevolg zijn van oxydatie van het sulfide van pyriet met zuurstof of met nitraat. De schudproeven waren uitgevoerd in glazen buizen met een slijpstop. Zuurstofdiffusie vanuit de atmosfeer in de schudbuizen kon niet worden uitgesloten. Dit blijkt uit de toename van de sulfaatconcentratie met de tijd bij de schudproef met HCl (fig. 25). Bij deze proef kan sulfaatproductie uitsluitend worden toegeschreven aan oxydatie van sulfide met behulp van zuurstof. Uit de lineaire toename van de sulfaatconcentratie met de tijd (vanaf  $t=4$  uur) kan worden geconcludeerd, dat de zuurstofdiffusie gedurende de gehele proef constant was. Het is aannemelijk dat er bij

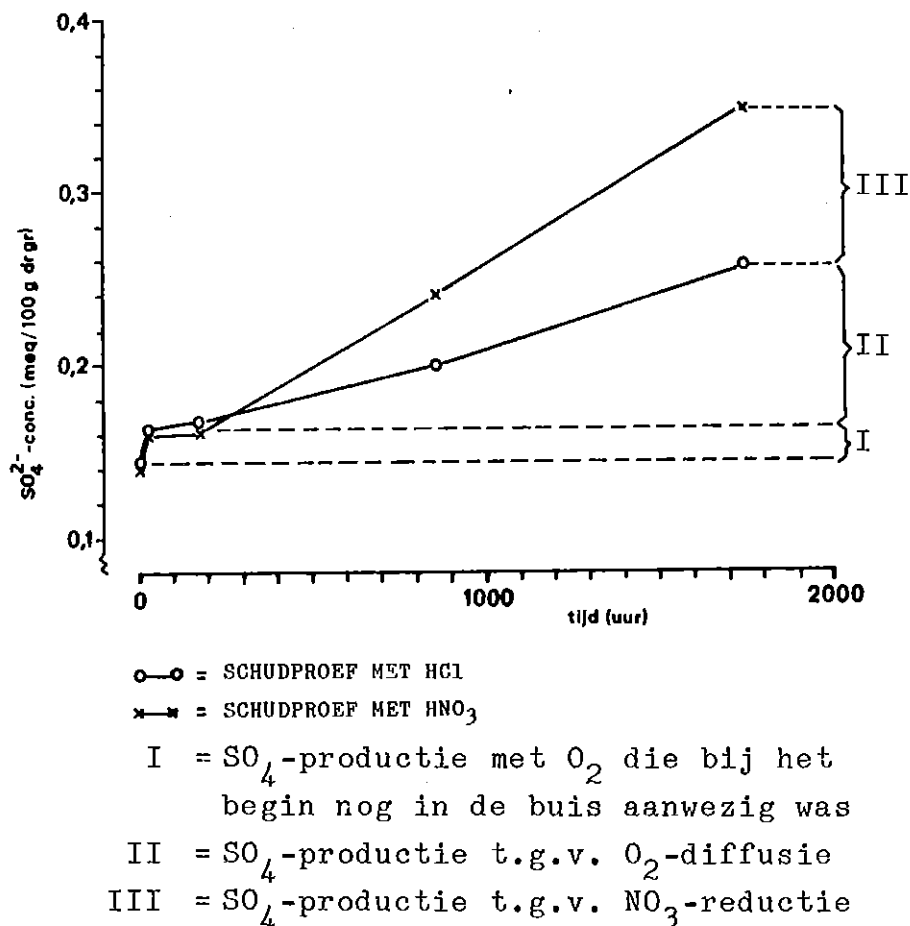


Fig. 25. Het verloop van de sulfaatconcentratie met de tijd (punten zijn een gemiddelde van alle zuurtoevoegingen)

de schudproef met  $\text{HNO}_3$  eenzelfde zuurstofdiffusie is opgetreden. De toename van de sulfaatconcentratie gedurende de eerste week van deze proef is dan geheel toe te schrijven aan oxydatie met zuurstof. Na een maand ( $t=857$  uur) en na twee maanden ( $t=1742$  uur) is de sulfaatconcentratie bij de schudproef met  $\text{HNO}_3$  aanzienlijk hoger dan bij de parallelproef met  $\text{HCl}$ . Deze extra sulfaatproduktie is een gevolg van denitrificatie.

#### Nitraatadsorptie

Op grond van de sulfaatproduktie is het experiment in tweeën te splitsen:

##### 1. schudtijden 0,5 tot en met 175 uur

Er vindt alleen sulfaatproduktie tengevolge van oxydatie met zuurstof plaats.

##### 2. Schudtijden 857 en 1742 uur

Bij de schudproef met  $\text{HNO}_3$  vindt tevens sulfaatproduktie tengevolge van denitrificatie plaats.

Sulfaatproduktie tengevolge van denitrificatie moet gepaard gaan met een afname van het nitraatgehalte. Het verlies van nitraat ( $-\Delta\text{NO}_3$ ) is voor de experimenten met  $\text{HNO}_3$  als volgt berekend:

$$\Delta\text{NO}_3_{t=i} = C_b - C_e$$

hierin is:  $C_b$  = de begin  $\text{NO}_3$ -concentratie (meq/100 g dr. gr.) i.e. de op  $t = 0$  toegevoegde hoeveelheid  $\text{NO}_3$  vermeerderd met de oorspronkelijk aanwezige hoeveelheid  $\text{NO}_3$

$C_e$  = de  $\text{NO}_3$ -concentratie op  $t = i$  (meq/100 g dr. gr.)

In fig. 26 is  $\Delta\text{NO}_3$  voor de schudtijden 0,5 en 175 uur uitgezet tegen de zuurtoevoeging. Voor deze schudtijden blijkt duidelijk dat het nitraatverlies toeneemt met de zuurtoevoeging en groter is naarmate de schudtijd korter is. De tussenliggende schudtijden gaven eenzelfde tendens te zien.

Dit nitraatverlies kan geen gevolg zijn van denitrificatie.

Deze conclusie is gebaseerd op de volgende argumenten:

- het gaat om een proces dat zich zeer snel instelt, namelijk binnen een half uur (daarom geen microbiel proces);
- het proces vindt plaats zonder een duidelijke sulfaatproduktie (vergelijk fig. 25).

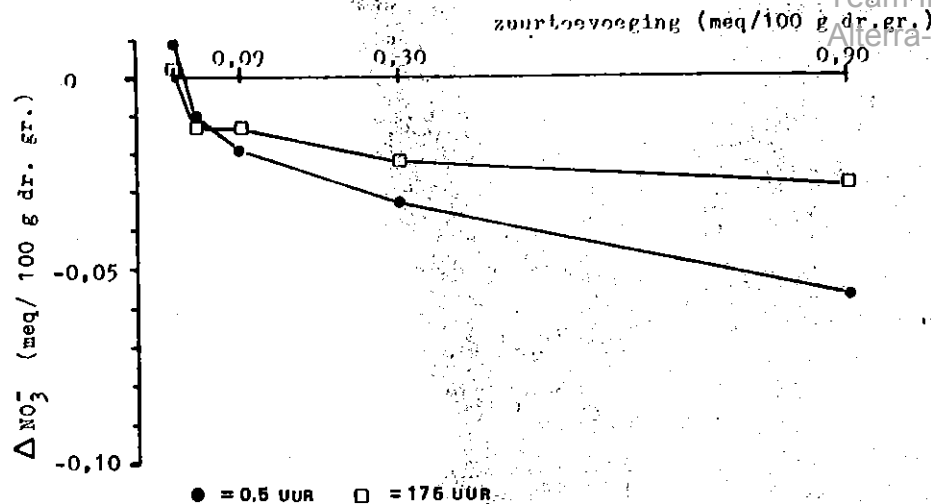
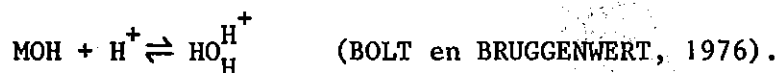


Fig. 26. Het nitraatverlies ( $-\Delta\text{NO}_3$ ) als functie van de zuurtoevoeging (schudtijden 0,5 en 175 uur)

Een ander proces, waardoor nitraatverlies uit de oplossing kan optreden, is adsorptie van anionen aan positief geladen bodemdeeltjes. Deze positieve lading is gesitueerd aan de randen van kleiplaatjes en de oppervlakten van sesquioxiden (vnl. Al- en Fe-oxyden/hydroxyden). Bij pH-waarden lager dan 7 zijn deze plaatsen positief geladen tengevolge van de associatie van protonen aan oppervlakkige of randstandige OH-groepen volgens:



Deze positieve lading en daarmee de nitraatadsorptie, is zodoende pH-afhankelijk. De pH van de oplossing varieert met de schudtijd, zodat het logisch is om  $\Delta\text{NO}_3$  niet tegen de schudtijd maar tegen de pH uit te zetten. Uit fig. 27 blijkt dat er tussen de pH en  $\Delta\text{NO}_3$  een duidelijk verband bestaat voor de schudtijden 0,5 tot en met 175 uur (gezien de korte schudtijden is denitrificatie hier verwaarloosbaar). De nitraatadsorptie neemt af van 0,06 à 0,07 meq/100 g dr. gr. bij pH 2,9 tot ca. 0,01 meq/100 g dr. gr. bij pH 5.

Uiteraard betekent de geconstateerde adsorptie van nitraat, dat ook andere anionen (m.n.  $\text{Cl}^-$  en  $\text{SO}_4^{2-}$ ) kunnen worden geadsorbeerd. De adsorptie van  $\text{Cl}^-$  blijkt duidelijk uit de afnemende  $\text{Cl}^-$ -concentraties met afnemende pH (zie HCl-proef in bijlage 1 en 2). Dit betekent dat ook  $\text{SO}_4^{2-}$ -adsorptie mogelijk is, waardoor de werkelijke sulfaattoename tengevolge van sulfide-oxydatie groter is dan uit de gemeten concentraties blijkt.

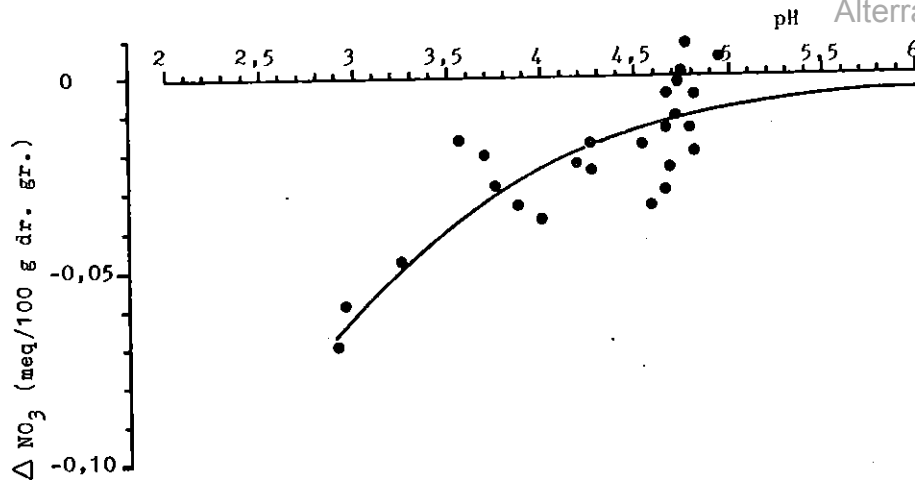


Fig. 27. Het verband tussen het nitraatverlies ( $-\Delta\text{NO}_3$ ) en de pH  
(schudtijden 0,5 t/m 175 uur)

#### Denitrificatie

Denitrificatie door heterotrofe bacteriën met behulp van organische stof is zeer onwaarschijnlijk, gezien het lage organische stofgehalte in dit bodemonmonster (zie ZEVENBERGEN, 1984). Bovendien zal de afbreekbaarheid van eventueel nog aanwezige organische stof verwaarloosbaar klein zijn, gezien de ouderdom van de afzettingen en het ontbreken van toevoer van organisch materiaal. Daarom wordt nitraatreductie hier volledig toegeschreven aan de eerdergenoemde activiteit van autotrofe denitrificerende bacteriën.

De sulfaatproductie tengevolge van denitrificatie ( $\Delta\text{SO}_4(\text{den})$ ) is voor de schudproef met  $\text{HNO}_3$  als volgt te berekenen:

$$\Delta\text{SO}_4(\text{den})_{t=i} = c_{(\text{HNO}_3)_{t=i}} - c_{(\text{HCl})_{t=i}}$$

hierin zijn  $c_{(\text{HNO}_3)}$  en  $c_{(\text{HCl})}$  de sulfaatconcentraties op  $t = i$  bij de schudproef met  $\text{HNO}_3$  respectievelijk  $\text{HCl}$  (meq/100 g dr. gr.).

In fig. 28 zijn  $\Delta\text{SO}_4(\text{den})$  en  $\Delta\text{NO}_3$  voor de schudtijden 857 en 1742 uur uitgezet tegen de zuurtoevoeging. Het blijkt dat de sulfaatproductie tengevolge van denitrificatie duidelijk gepaard gaat met nitraatverlies. Een deel van dit nitraatverlies wordt veroorzaakt door nitraatadsorptie. Op grond van de pH en de gegevens van fig. 27 is hiervoor een correctie uitgevoerd (fig. 28 gestippelde lijnen). Ook nu blijkt er een significante hoeveelheid nitraat te zijn verdwenen. Dit nitraatverlies is een gevolg van denitrificatie. Nitraatverlies en denitrificatie lopen

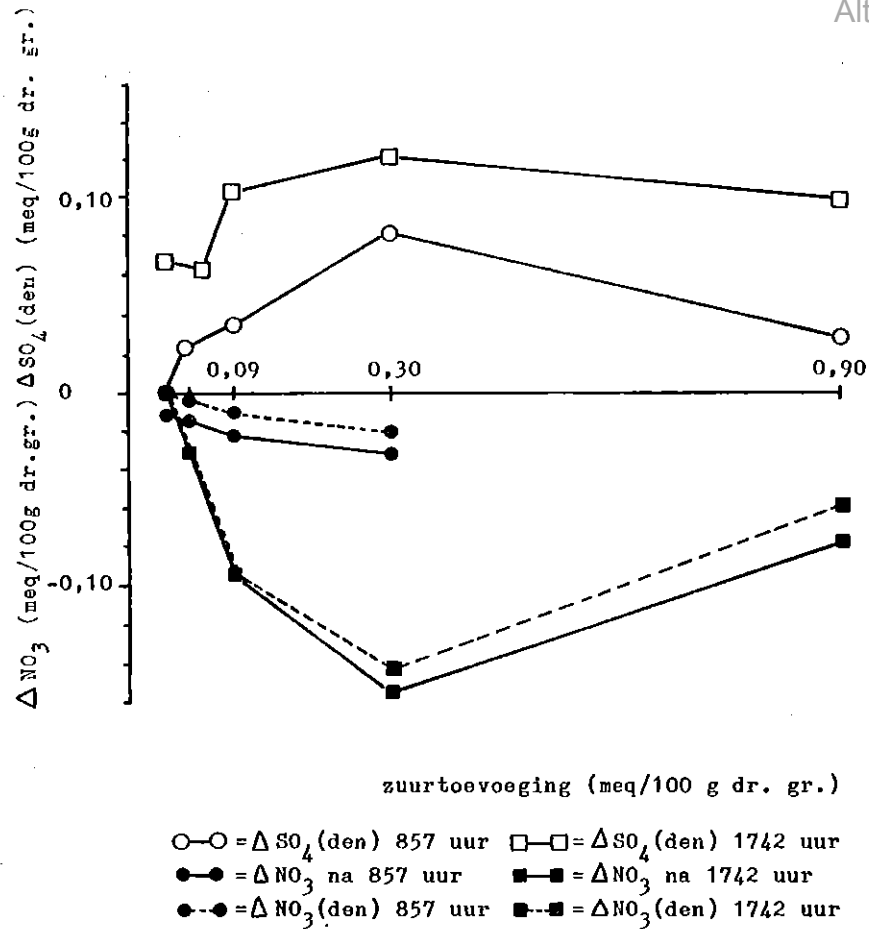
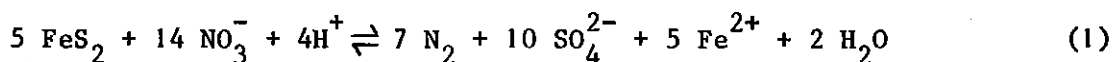


Fig. 28. De sulfaatproduktie tengevolge van denitrificatie ( $\Delta \text{SO}_4 \text{ (den)}$ ) en het nitraatverlies ( $-\Delta \text{NO}_3$ ) als functie van de zuurtoevoegingen (schudtijden 857 en 1742 uur)

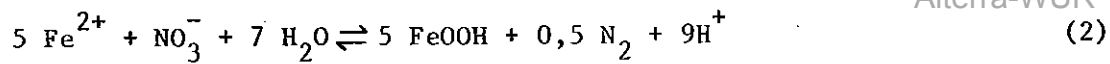
parallel aan elkaar. Overigens moet worden opgemerkt, dat door mogelijke adsorptie van  $\text{SO}_4^{2-}$  de werkelijke sulfaatproduktie hoger zal zijn dan uit fig. 28 blijkt. De afname van het nitraatverlies en de sulfaatproduktie bij de hoogste zuurtoevoeging (schudtijd 1742 uur) is mogelijk een gevolg van het teruglopen van de microbiële activiteit bij lagere pH-waarden.

Het is erg speculatief om een uitspraak te doen over de zuurproductie c.q. -consumptie tengevolge van de geconstateerde denitrificatie. KÖLLE e.a. (1983) stellen dat de denitrificatie met pyriet verloopt volgens de reactie:

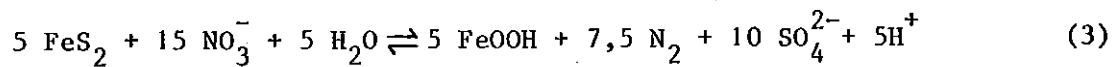


Hierbij zou het gevormde  $\text{Fe}^{2+}$  mogelijk met nitraat verder reageren volgens:





Dit geeft als totaalreactie:



Zodoende is denitrificatie met pyriet alleen verzurend als  $\text{Fe}^{2+}$  met nitraat verder wordt geoxydeerd. Dit lijkt onwaarschijnlijk omdat de redoxpotentiaal in een systeem met sulfide in de orde van 0 tot -150 mv zal liggen, hetgeen te laag is voor  $\text{Fe}^{2+}$ -oxydatie (tabel 8 naar: TAKAI en KAMURA, 1966 in HOEKS, 1972). Bovendien werd in par. 3.1.1 reeds geconstateerd dat ijzer, gezien de hoge Fe-concentraties, in de vorm van  $\text{Fe}^{2+}$  in de oplossing voorkomt. Dit betekent dat de tweede reactie, zoals gegeven door Kölle e.a. hier niet optreedt.

Denitrificatie volgens de eerste reactie houdt in dat  $\text{Fe}^{2+}$  wordt gemobiliseerd. De maximale denitrificatie was 0,13 meq  $\text{NO}_3^-$ /100 g (tabel 9, schudtijd 1742 uur; zuurtoevoeging 0,3 meq  $\text{H}^+$ /100 g). Hierbij zou ongeveer 0,05 meq  $\text{Fe}^{2+}$ /100 g moeten vrijkomen. Deze  $\text{Fe}^{2+}$ -productie kon niet worden geconstateerd (zie tabel 9). Gezien de grote hoeveelheid  $\text{Fe}^{2+}$  aan het adsorptiecomplex (ca. 0,7 meq/100 g dr. gr., tabel 6) mag worden aangenomen, dat de relatief geringe hoeveelheid  $\text{Fe}^{2+}$ , die is vrijgekomen, geheel geadsorbeerd zal zijn. De verhouding tussen de hoeveelheid geadsorbeerd  $\text{Fe}^{2+}$  en de hoeveelheid in oplossing ligt bij pH 4 in de orde van ca. 10. Uit tabel 9 blijkt verder dat de denitrificatie betrekkelijk weinig effect heeft gehad op de pH. Volgens de eerste reactievergelijking (zonder  $\text{Fe}^{2+}$ -oxydatie) zou  $\text{H}^+$  verbruikt moeten worden. In feite is hiervoor geen verklaring gevonden.

Tabel 8. De opeenvolging van reductieprocessen in de grond  
(naar TAKAI en KAMURA (1966) in HOEKS (1972))

Reduction stage	Process	Redox pot. (V)	Microorganisms	Formation of organic acids
First stage	disappearance of $\text{O}_2$	+0.60 to +0.50	aerobes	none
	disappearance of $\text{NO}_3^-$	+0.50 to +0.20	facultative	slight accumulation
	formation of $\text{Mn}^{2+}$	+0.40 to +0.20	anaerobes	after addition of
	formation of $\text{Fe}^{2+}$	+0.30 to +0.10		organic matter
Second stage	formation of $\text{S}^{2-}$	0 to -0.15	obligate anaerobes	rapid accumulation
	formation of $\text{H}_2$	-0.15 to -0.22		rapid decrease
	formation of $\text{CH}_4$	-0.15 to -0.22		

Tabel 9. Enkele resultaten van schudproef I (schudtijd 1742 uur), van belang met betrekking tot de zuurproductie c.q. consumptie tengevolge van denitrificatie

Zuur- toevoeging (meq/100 g)	pH		$\sum Kat$ (meq/100 g)		$\sum An$ (meq/100 g)		Fe (meq/100 g)		$-\Delta NO_3$ (den)* meq/100 g $HNO_3$
	HCl	$HNO_3$	HCl	$HNO_3$	HCl	$HNO_3$	HCl	$HNO_3$	
0	5,1	5,1	0,38	0,39	0,29	0,37	0,04	0,03	0,00
0,03	5,1	5,1	0,33	0,36	0,34	0,44	0,02	0,02	0,03
0,09	5,2	5,0	0,37	0,41	0,39	0,41	0,02	0,02	0,09
0,3	5,0	4,7	0,66	0,55	0,56	0,59	0,06	0,05	0,13
0,9	4,3	4,3	1,24	1,09	1,10	1,14	0,24	0,21	0,06

\*het nitraatverlies tengevolge van denitrificatie volgens de gestippelde lijn van fig. 28

### 3.2. De zuurbuffering bij de kolomproeven

Er zijn twee kolomproeven uitgevoerd, waarbij de samenstelling van de percolatievloeistof en de percolatiesnelheid werden gevarieerd.

De eerste kolomproef (kolomproef I) werd uitgevoerd met een 0,001 N  $HNO_3$ -oplossing als percolatievloeistof. Na 504 ml percolaat (42 uur) sloeg de kolom dicht en moest deze proef worden stopgezet. De proef duurde te kort om omwisseling en verwerking van elkaar te kunnen scheiden. Deze twee processen speelden tot het einde van de proef een rol bij de zuurbuffering. Wel bleek dat de zuurbuffering goed verklaarbaar was (tot 95%) uit het vrijkomen van K, Na, Ca, Mg, Fe, Mn en Al. De resultaten van deze proef zijn opgenomen als bijlage 4 en worden verder niet besproken.

De tweede kolomproef (kolomproef II) werd uitgevoerd met een 0,001 N  $HNO_3$ /0,0102 N  $Sr(NO_3)_2$ -oplossing als percolatievloeistof en met verschillende percolatiesnelheden. De hoeveelheid droge grond in de kolom was 148,95 g, het watergevulde poriënvolume 43,95 ml. De percolatiesnelheden waren 0,05 ml per minuut van 0 tot en met 2151 ml en van 4106 tot en met 4613 ml en 0,2 ml per minuut van 2151 tot en met 4106 ml.

In fig. 29 is de pH van het effluent uitgezet tegen de hoeveelheid

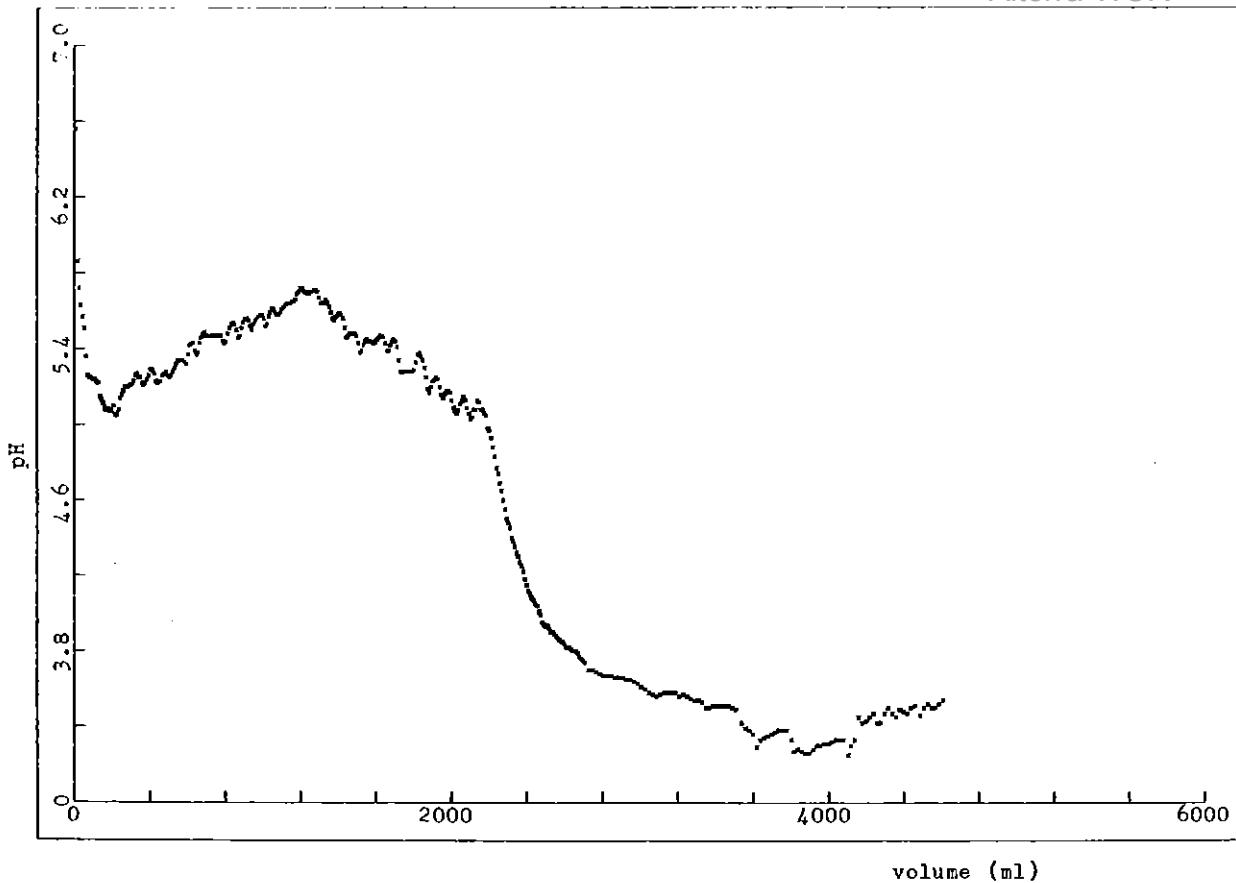


Fig. 29. Het verloop van de pH met de hoeveelheid effluent  
(kolomproef II)

doorgevoerde percolatievloeistof. De pH van de ingevoerde oplossing was gelijk aan 3. Er wordt dus een bepaalde hoeveelheid zuur gebufferd. Deze hoeveelheid is gelijk aan:

$$B = H_{in}^{+} - H_{uit}^{+} - H_a^{+} \text{ (meq)}$$

Hierbij is  $H_{in}^{+}$  = de ingevoerde hoeveelheid  $H^{+}$  (meq) =  $V * C_o$

$V$  = het ingevoerde volume (ml)

$C_o$  = de  $H^{+}$ -concentratie van de percolatievloeistof  
(meq/ml)

$H_{uit}^{+}$  = de met het effluent afgevoerde hoeveelheid  $H^{+}$  (meq)  
=  $\sum_{i=1}^n (V_{e_i} - V_{e_{i-1}}) * C_{e_i}$

$V_{e_i}$  = het opgevangen volume effluent op tijdstip  $i$

$C_{e_i}$  = de  $H^{+}$ -concentratie van het effluent op tijdstip  $i$

$H_a^{+}$  = de aan het einde van de proef in de kolom aanwezige  
hoeveelheid  $H^{+}$  (meq)

Bij de berekeningen van de hoeveelheid gebufferd zuur is ervan uitgegaan dat de  $H^+$ -concentratie in de kolom lineair met de diepte afneemt van de invoerconcentratie ( $C_o$ ) tot de eindconcentratie ( $C_f$ ). De hoeveelheid in de kolom achtergebleven zuur is dan gelijk aan:

$$H_a^+ = \theta * \left( \frac{C_o + C_f}{2} \right)$$

Hierin is  $\theta$  = het watergepulde poriënvolume (ml)

Het verloop van de pH van het effluent met de hoeveelheid doorgevoerde percolatievloeistof is in drie stadia, die samenvallen met de variatie van de percolatiesnelheid, in te delen:

1. Van 0 tot en met 2151 ml; percolatiesnelheid 0,05 ml/min.:

De pH daalt zeer geleidelijk van 6 tot 5 (de eerste snelle pH-daling is een gevolg van vervanging van het in de flowcel aanwezige demi-water). Aan het einde van dit stadium is de hoeveelheid gebufferd zuur gelijk aan 1,42 meq  $H^+$ /100 g droge grond. De buffersnelheid is gemiddeld  $1,98 * 10^{-3}$  meq  $H^+$ /100 g/uur.

2. Van 2151 tot en met 4106 ml; percolatiesnelheid 0,2 ml/min.:

Tengevolge van de verhoogde percolatiesnelheid daalt de pH snel tot een waarde van 3,3 en blijft vervolgens constant. Aan het einde van dit stadium is de totale hoeveelheid gebufferd zuur gelijk aan 2,36 meq  $H^+$ /100 g droge grond. Over dit traject is de buffersnelheid gemiddeld  $5,77 * 10^{-3}$  meq  $H^+$ /100 g/uur.

3. Van 4106 tot en met 4613 ml; percolatiesnelheid 0,05 ml/min.:

De verlaging van de percolatiesnelheid heeft tot gevolg dat de pH stijgt van 3,3 tot 3,5. Deze pH-stijging lijkt gering maar de significantie blijkt duidelijk uit het verloop van de  $H^+$ -concentratie met de hoeveelheid effluent (fig. 30). De pH-stijging duidt erop, dat relatief trage verweringsprocessen een rol spelen.

De totale hoeveelheid gebufferd zuur aan het einde van dit stadium is gelijk aan 2,57 meq  $H^+$ /100 g droge grond. De gemiddelde buffersnelheid is voor dit traject  $1,24 * 10^{-3}$  meq  $H^+$ /100 g/uur.

Wordt de buffersnelheid van het eerste stadium vergeleken met die van het tweede stadium, dan blijkt duidelijk dat de buffersnelheid toeneemt met de zuurgraad. Vergelijking van de buffersnelheid van het eerste

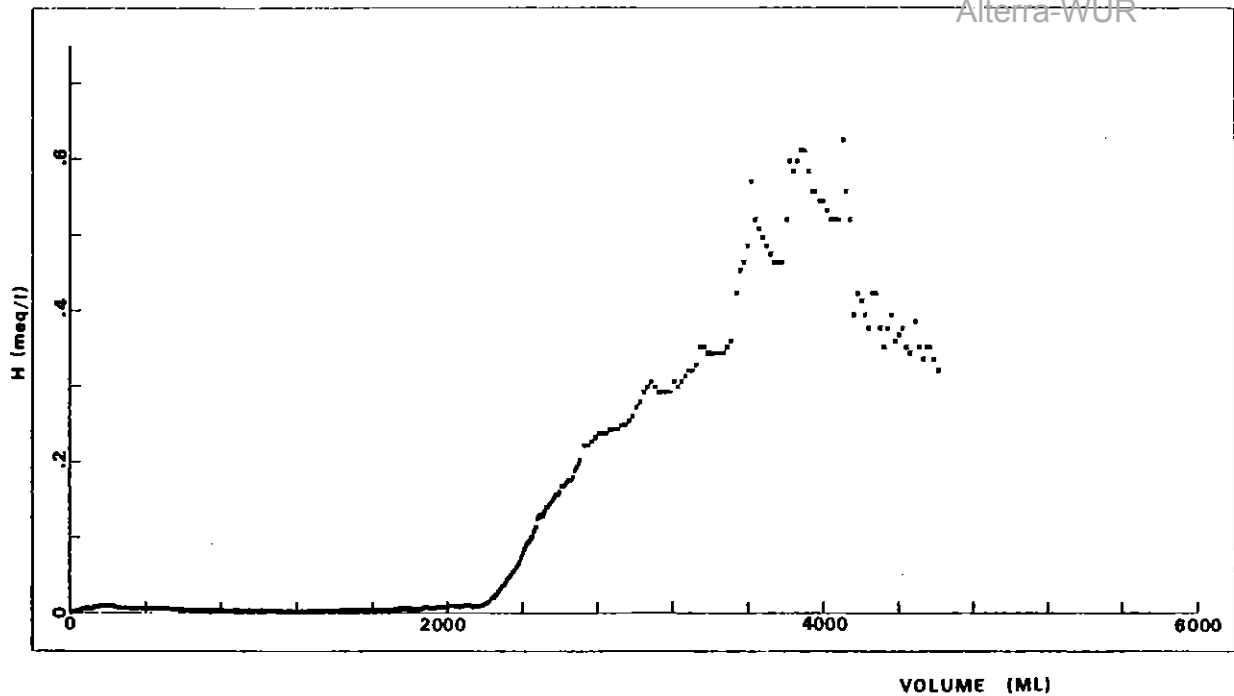


Fig. 30. Het verloop van de  $H^+$ -concentratie met de hoeveelheid effluent (kolomproef II)

stadium met die van het derde stadium laat zien dat de buffersnelheid afneemt met de hoeveelheid gebufferd zuur (ondanks de lagere pH in het 3e stadium is de buffersnelheid lager dan in het 1e stadium).

### 3.2.1. De bijdrage van de kationen tot de zuurbuffering

De hoeveelheid vrijgekomen kation kan als volgt worden berekend:

$$K = \left( \sum_{i=1}^n (V_i - V_{i-1}) * C_i - \theta * C_1 \right) * \frac{100}{G}$$

waarin K = de hoeveelheid vrijgekomen kation (meq/100 g droge grond)

$V_i$  = de hoeveelheid effluent op tijdstip i (ml)

$C_i$  = de concentratie van het kation op tijdstip i (meq/ml)

$C_1$  = de initiële concentratie van het kation in de kolom (meq/ml)

$\theta$  = het watergevolde poriënvolume (ml)

G = de hoeveelheid droge grond in de kolom (g)

Tabel 10 geeft voor elk kation de aan het einde van de proef uit de vaste fase vrijgekomen hoeveelheid. Hieruit blijkt, dat de zuurbuffering met het vrijkomen van de beschouwde elementen goed kan worden verklaard. De fout die wordt gemaakt is kleiner dan 7%. Adsorptie van anionen en  $H^+$  aan oxyden heeft in deze proef waarschijnlijk geen grote rol gespeeld.

Tabel 10. De hoeveelheden uit de vaste fase  
vrijgekomen kationen ( $\Delta\text{Kat}$ )  
(kolomproef II)

Kation	$\Delta\text{Kat}$ (meq/100 g dr. gr.)
$\text{H}^+$	-2,57
$\text{Sr}^{2+}$	-1,751
$\text{Na}^+$	0,005
$\text{K}^+$	0,176
$\text{Mg}^{2+}$	0,493
$\text{Ca}^{2+}$	2,354
$\text{Fe}^{2+}$	1,301
$\text{Mn}^{2+}$	0,020
$\text{Al}^{3+}$	0,150
Som	0,178

$\Delta\text{H}$  en  $\Delta\text{Sr}^{2+}$  is berekend als B par. 3.2

#### Calcium

De calciumconcentratie (fig. 31) stijgt eerst, bereikt een maximum en daalt vervolgens tot nul (vanaf 1701 ml). Op dat moment is de totale hoeveelheid vrijgekomen calcium gelijk aan 2,35 meq/100 g droge grond, hetgeen in overeenstemming is met de geschatte hoeveelheid geadsorbeerd calcium (tabel 6, 2,26 meq/100 g dr. gr.). Uit het feit dat de  $\text{Ca}^{2+}$ -concentratie gelijk aan nul wordt en gedurende de rest van het experiment, ongeacht de percolatiesnelheid en/of de pH, niet meer verandert, mag worden geconcludeerd dat er geen langzaam verweerbare Ca-houdende mineralen aanwezig zijn. Een conclusie die aansluit bij de resultaten van de schudproeven.

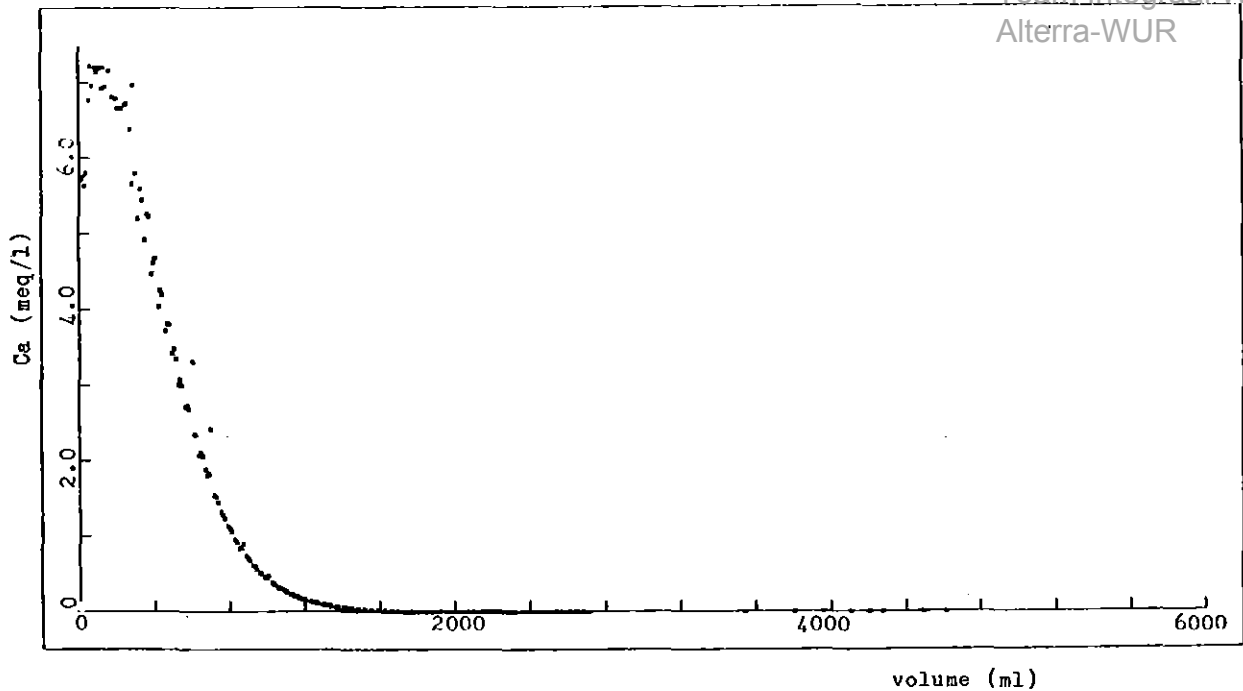


Fig. 31. Het verloop van de calciumconcentratie met de hoeveelheid effluent (kolomproef II)

#### Magnesium

De magnesiumconcentratie neemt eveneens eerst toe tot een maximum maar daalt vervolgens tot een vrij constant niveau van 0,04 à 0,06 meq/l (fig. 32). Op het moment dat de magnesiumconcentratie constant wordt (vanaf 1107 ml) is de hoeveelheid vrijgekomen magnesium gelijk aan 0,414 meq/100 g droge grond. Dit is vrijwel gelijk aan de hoeveelheid geadsorbeerd magnesium, geschat op 0,426 meq/100 g droge grond (tabel 6). Verhoging van de percolatiesnelheid (van 2151 t/m 4106 ml) heeft een verdere daling van de magnesiumconcentratie tot een niveau van 0,02 meq/l tot gevolg. Wordt de percolatiesnelheid teruggebracht op het oorspronkelijke niveau (vanaf 4106 ml), dan stijgt de magnesiumconcentratie weer tot 0,04 à 0,06 meq/l. Er is kennelijk sprake van verwerking van een Mg-houdend mineraal.

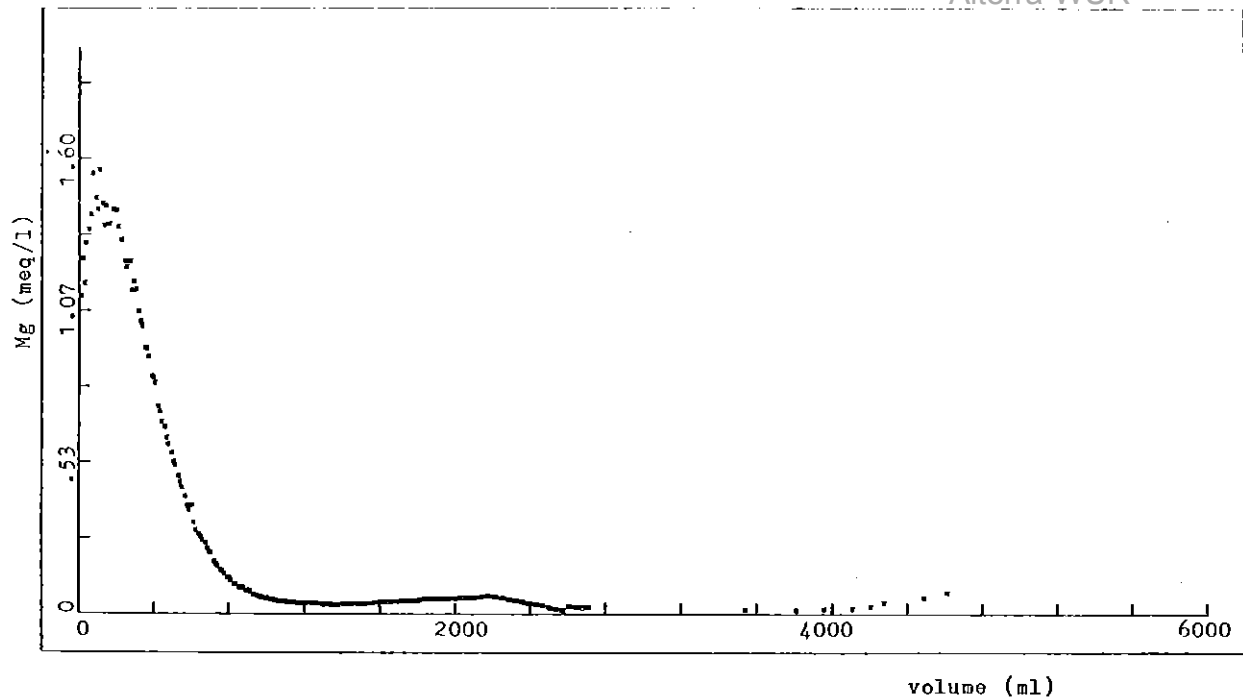


Fig. 32. Het verloop van de magnesiumconcentratie met de hoeveelheid effluent (kolomproef II)

#### Mangaan

Het verloop van mangaan met de hoeveelheid gepercoleerde vloeistof vertoont hetzelfde beeld als dat van magnesium (fig. 33). Na het bereiken van een maximum daalt de  $Mn^{2+}$ -concentratie tot een constante waarde van 0,002 meq/l. De hoeveelheid mangaan die op dat moment (na 1449 ml) is vrijgekomen is 0,0183 meq/100 g droge grond, hetgeen iets meer is dan de schatting van de hoeveelheid geadsorbeerd mangaan (tabel 6; 0,0149 meq/100 g dr. gr.). Verhoging van de percolatiesnelheid (van 2151 t/m 4106 ml) resulteert in een daling van de  $Mn^{2+}$ -concentratie tot een nauwelijks meetbaar niveau (0 à 0,0004 meq/l). Wordt de percolatiesnelheid weer teruggebracht, dan stijgt de mangaanconcentratie langzaam tot het oude niveau. Een langzaam verwerend Mn-houdend mineraal lijkt eveneens aanwezig te zijn.



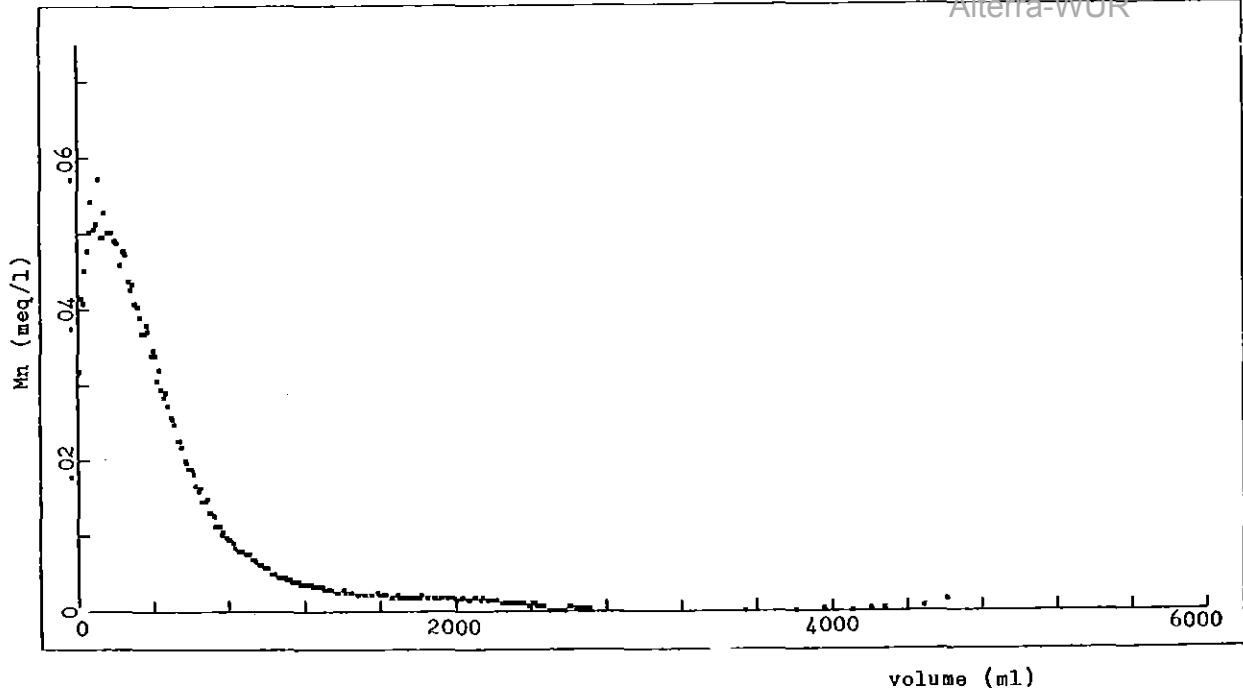


Fig. 33. Het verloop van de mangaanconcentratie met de hoeveelheid effluent (kolomproef II)

#### Kalium

Het verloop van de kaliumconcentratie geeft een aanzienlijk minder mooi beeld dan dat van de andere tot nu toe besproken elementen (fig. 34). De kaliumconcentratie neemt aanvankelijk zeer snel af en lijkt zich na 1200 ml effluent te stabiliseren op een niveau van 0,05 meq/l. De hoeveelheid vrijgekomen kalium is dan gelijk aan 0,0694 meq/100 g droge grond (de hoeveelheid geadsorbeerd kalium was geschat op 0,109 meq/100 g droge grond; tabel 6). De verhoging van de percolatiesnelheid (van 2151 t/m 4106 ml) heeft een duidelijke verlaging van de  $K^+$ -concentratie tot gevolg. De daaropvolgende verlaging van de percolatiesnelheid (vanaf 4106 ml) doet de  $K^+$ -concentratie wederom stijgen. Verwerking van een K-houdend mineraal, zoals werd geconstateerd bij de schudproeven, blijkt dus ook uit deze kolomproef.

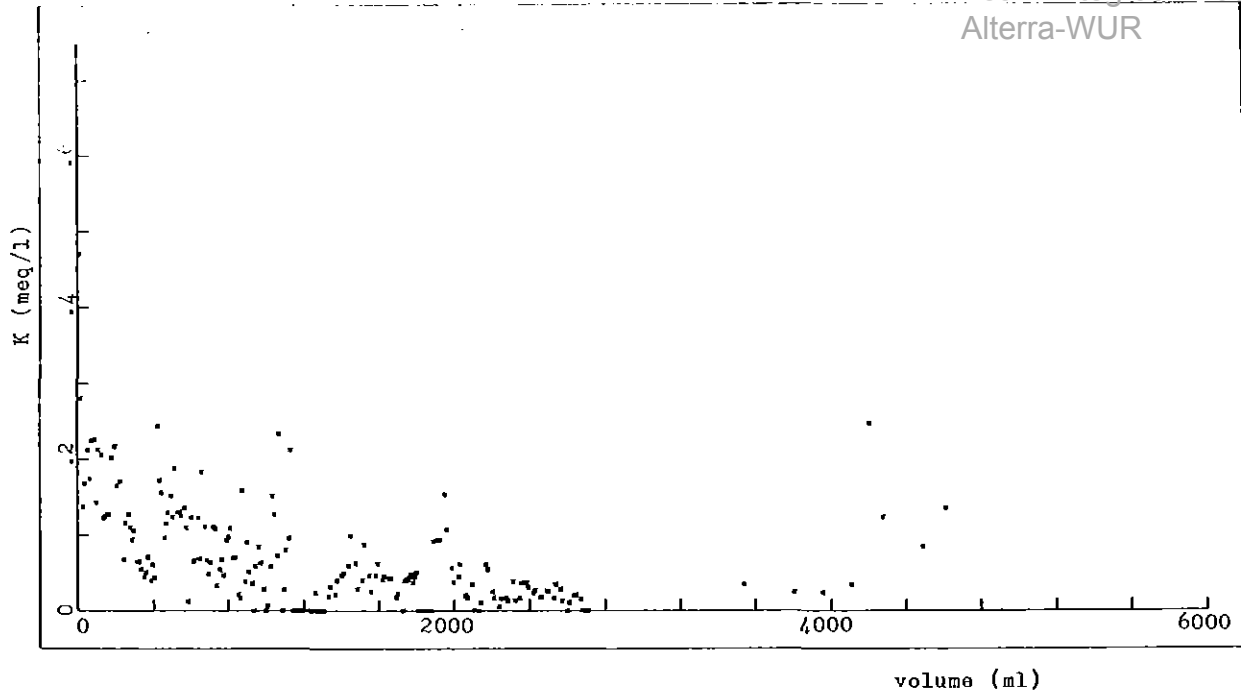


Fig. 34. Het verloop van de kaliumconcentratie met de hoeveelheid effluent (kolomproef II)

#### IJzer

De ijzergehalten van het effluent zijn aanvankelijk zeer hoog: ca. 55 mg/l bij pH 5,2. Indien ijzer als driewaardig kation zou voorkomen, dan zou het ionprodukt  $((\text{Fe}^{3+})/(\text{H}^+)^3, I = 0,015)$  gelijk zijn aan  $1,53 \cdot 10^{12}$ . Dit zou betekenen dat de oplossing sterk oververzadigd is ten opzichte van amorf  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  ( $K = 3,47 \cdot 10^3$ ). Gezien de anaërobe omstandigheden en de hoge Fe-concentraties lijkt het redelijk om ervan uit te gaan dat ijzer als tweewaardig kation voorkomt.

In fig. 35 is de ijzerconcentratie van het effluent uitgezet tegen de hoeveelheid doorgevoerde percolatievloeistof. Na het bereiken van een maximum daalt de  $\text{Fe}^{2+}$ -concentratie. Deze daling blijft doorgaan en er wordt geen duidelijk constant niveau bereikt. Verhoging van de percolatiesnelheid (2151 ml) heeft tot gevolg dat de  $\text{Fe}^{2+}$ -concentratie aanvankelijk enigszins stijgt (van 0,19 tot 0,27 meq/l) en vervolgens geleidelijk afneemt tot 0,16 meq/l. De verlaging van de percolatiesnelheid aan het einde van de proef (4106 ml) heeft wederom een stijging van de  $\text{Fe}^{2+}$ -concentratie tot gevolg (van 0,16 tot 0,30 meq/l). Bij de schudproeven werd geconcludeerd dat de  $\text{Fe}^{2+}$ -concentratie wordt gereguleerd door een pH-afhankelijke evenwichtsreactie (lagere pH, hogere

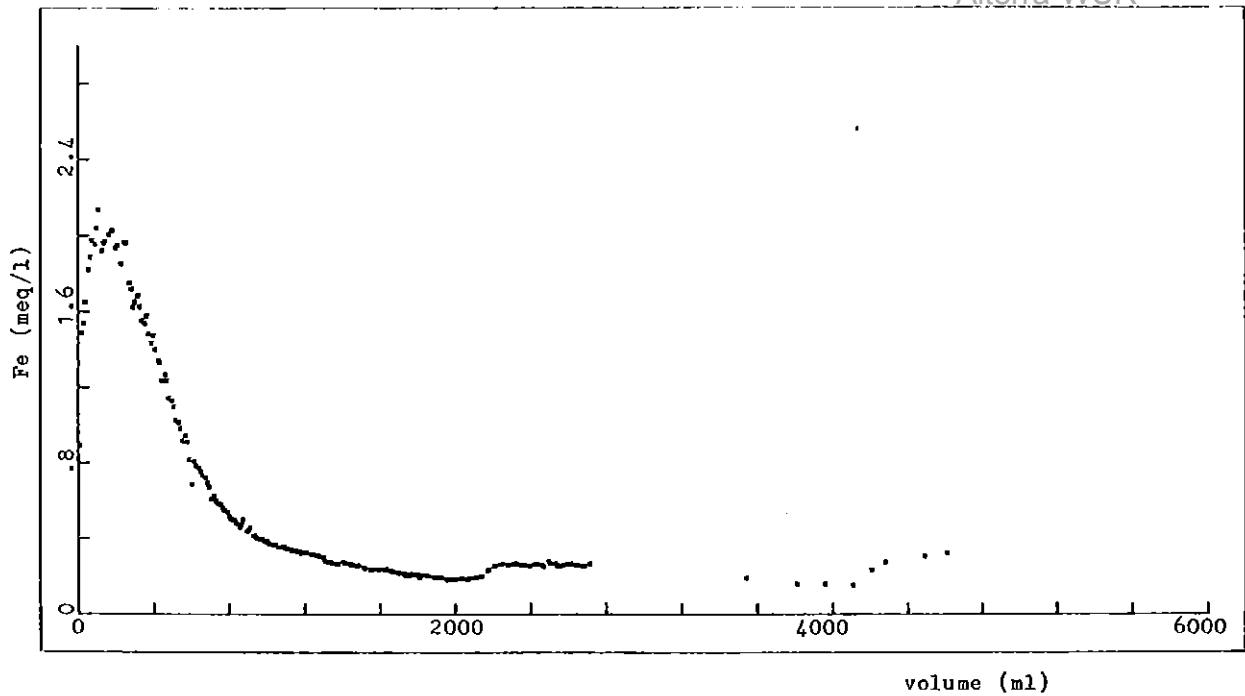


Fig. 35. Het verloop van de ijzerconcentratie met de hoeveelheid effluent (kolomproef II)

$\text{Fe}^{2+}$ -concentratie). Dit verklaart de stijging van de  $\text{Fe}^{2+}$ -concentratie na het verhogen van de percolatiesnelheid, welke gepaard gaat met een pH-daling. Uit het feit dat de  $\text{Fe}^{2+}$ -concentratie vervolgens blijft dalen (totdat de percolatiesnelheid wordt teruggebracht op het oude niveau), mag misschien worden geconcludeerd dat het mineraal dat in oplossing gaat langzaam maar zeker opdraakt. Naast de pH is de aanwezige hoeveelheid van dit Fe-houdend mineraal bepalend voor de  $\text{Fe}^{2+}$ -concentratie.

#### Strontium

Strontium is een tweewaardig kation, dat van oorsprong niet in de grond voorkwam. In fig. 36 is het verloop van de strontiumconcentratie met de hoeveelheid effluent gegeven. De  $\text{Sr}^{2+}$ -concentratie neemt eerst toe van 0 tot 10,2 meq/l (na 990 ml), dat is de concentratie van de percolatievloeistof. De hoeveelheid strontium die dan is geadsorbeerd is gelijk aan 2,95 meq/100 g droge grond. Vervolgens neemt de  $\text{Sr}^{2+}$ -concentratie toe tot een niveau hoger dan de invoerconcentratie. Dit verschijnsel is als volgt te verklaren:

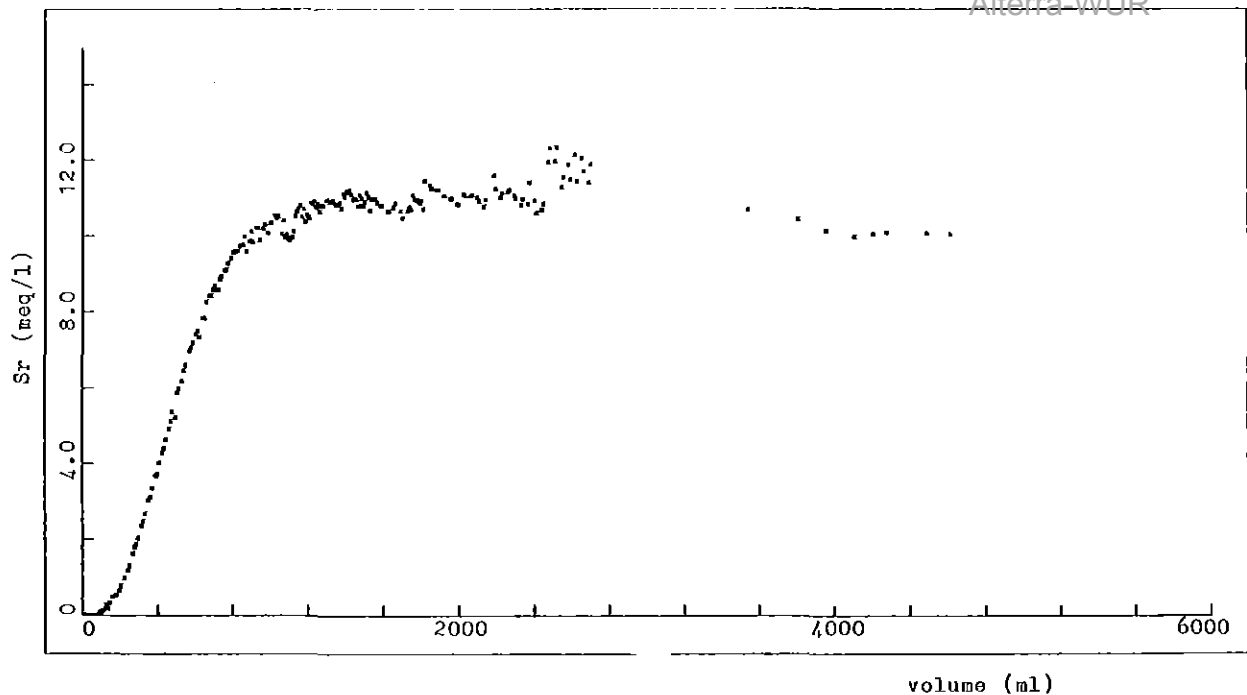


Fig. 36. Het verloop van de strontiumconcentratie met de hoeveelheid effluent (kolomproef II)

In de beginfase (van 0 t/m 990 ml) wordt het adsorptiecomplex bezet met  $\text{Sr}^{2+}$  en  $\text{H}^+$ . Protonen reageren met het adsorbens of een ander Al-houdend mineraal en maken  $\text{Al}^{3+}$  vrij. Dit driewaardig positieve kation verdringt een deel van het geadsorbeerde  $\text{Sr}^{2+}$ . Zodoende stijgt de strontiumconcentratie boven de invoerconcentratie. De hoeveelheid strontium, die via desorptie wordt vrijgemaakt, zou dan een maat zijn voor de hoeveelheid aluminium, die bij de verwerking van Al-houdende mineralen vrijkomt. Een aanwijzing voor het feit dat aluminium een rol speelt bij bovengenoemd verschijnsel, vormt de toename van de strontiumconcentratie als reactie op de verhoging van de percolatiesnelheid. Deze toename valt samen met een toename van de aluminiumconcentratie (vergelijk fig. 37).

Nog vóór het moment waarop de percolatiesnelheid wordt teruggebracht, daalt de  $\text{Sr}^{2+}$ -concentratie tot het invoerniveau. Blijkbaar is op dit moment (3956 ml) zoveel  $\text{Sr}^{2+}$  gedesorbeerd, dat de percolerende oplossing in evenwicht is met de bezetting van het adsorptiecomplex. De hoeveelheid geadsorbeerd strontium is dan nog gelijk aan 1,68 meq/100 g droge grond en blijft gedurende de rest van het experiment nagenoeg constant.

## Aluminium

Het verloop van de aluminiumconcentratie met de hoeveelheid effluent is gegeven in fig. 37. Tot op het moment waarop de percolatiesnelheid wordt verhoogd (2151 ml) is de  $\text{Al}^{3+}$ -concentratie vrijwel gelijk aan nul. Bij de behandeling van het element strontium is aangeduid dat het in deze periode vrijgemaakte aluminium waarschijnlijk wordt geadsorbeerd. Vervolgens stijgt de aluminiumconcentratie maar bereikt geen constant niveau (geen evenwicht). Bovendien is de oplossing onderverzadigd ten opzichte van amorf  $\text{Al}(\text{OH})_3$  en in de meeste gevallen ook ten opzichte van gibbsiet (fig. 38). Waarschijnlijk wordt er nog steeds, zij het in afnemende mate,  $\text{Al}^{3+}$  geadsorbeerd.

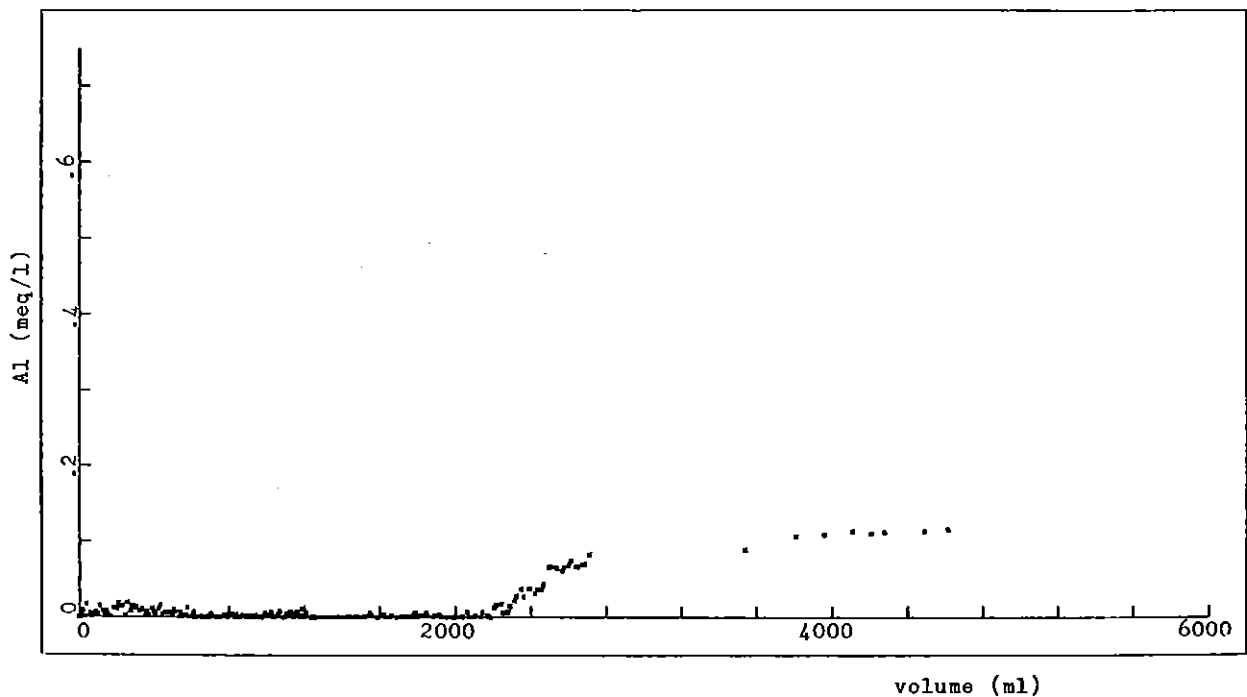


Fig. 37. Het verloop van de aluminiumconcentratie met de hoeveelheid effluent (kolomproef II)

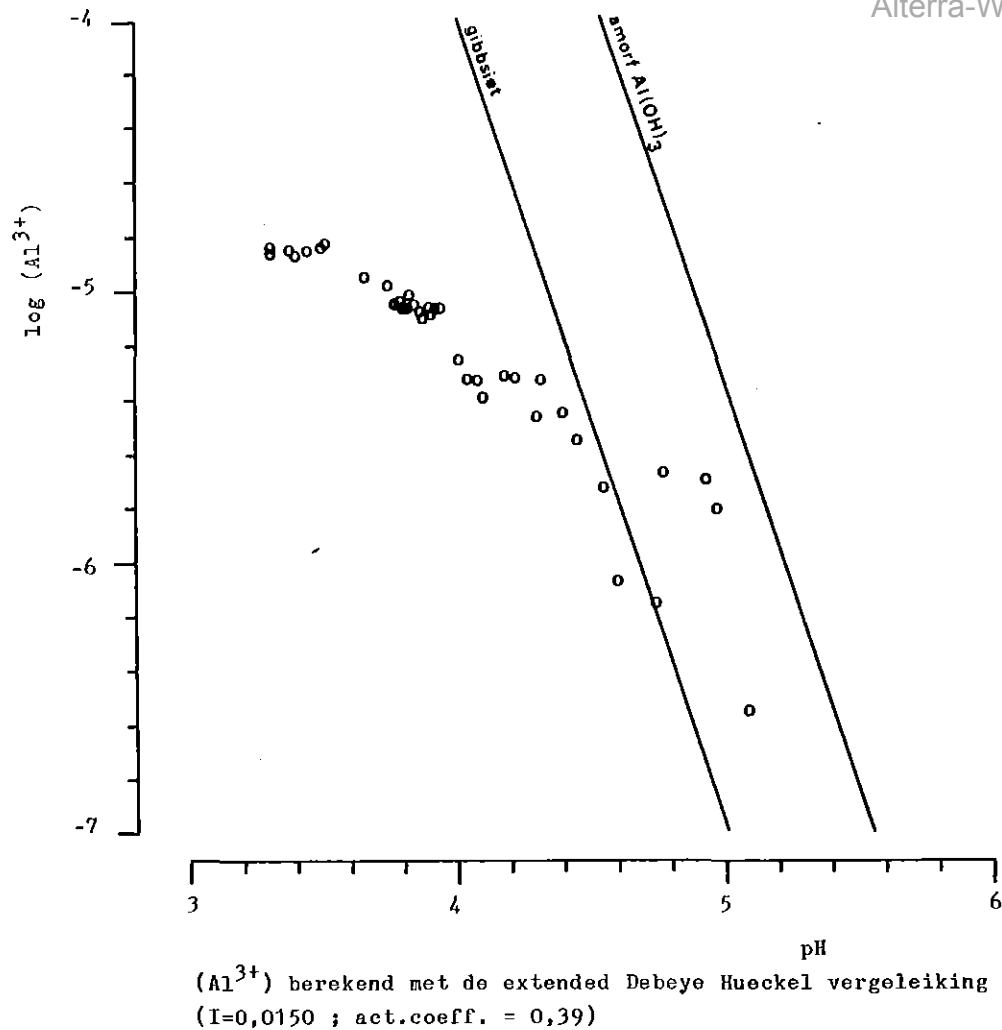


Fig. 38. De aluminiumconcentratie als functie van de pH (kolomproef II)

#### Natrium

In fig. 39 is de natriumconcentratie uitgezet tegen de hoeveelheid effluent. De natriumconcentratie neemt zeer snel af en is vanaf 315 ml vrijwel gelijk aan nul. De totale hoeveelheid vrijgekomen natrium is dan 0,026 meq/100 g droge grond. Deze waarde is vrijwel gelijk aan de hoeveelheid natrium, die bij het begin van de proef in de vloeistoffase aanwezig was, namelijk 0,025 meq/100 g droge grond. Ook uit dit resultaat zou geconcludeerd kunnen worden, dat er geen natrium is geadsorbeerd. Verder is al gesteld, dat dit onwaarschijnlijk is gezien de beginconcentratie in de oplossing van ca. 0,8 meq/l.

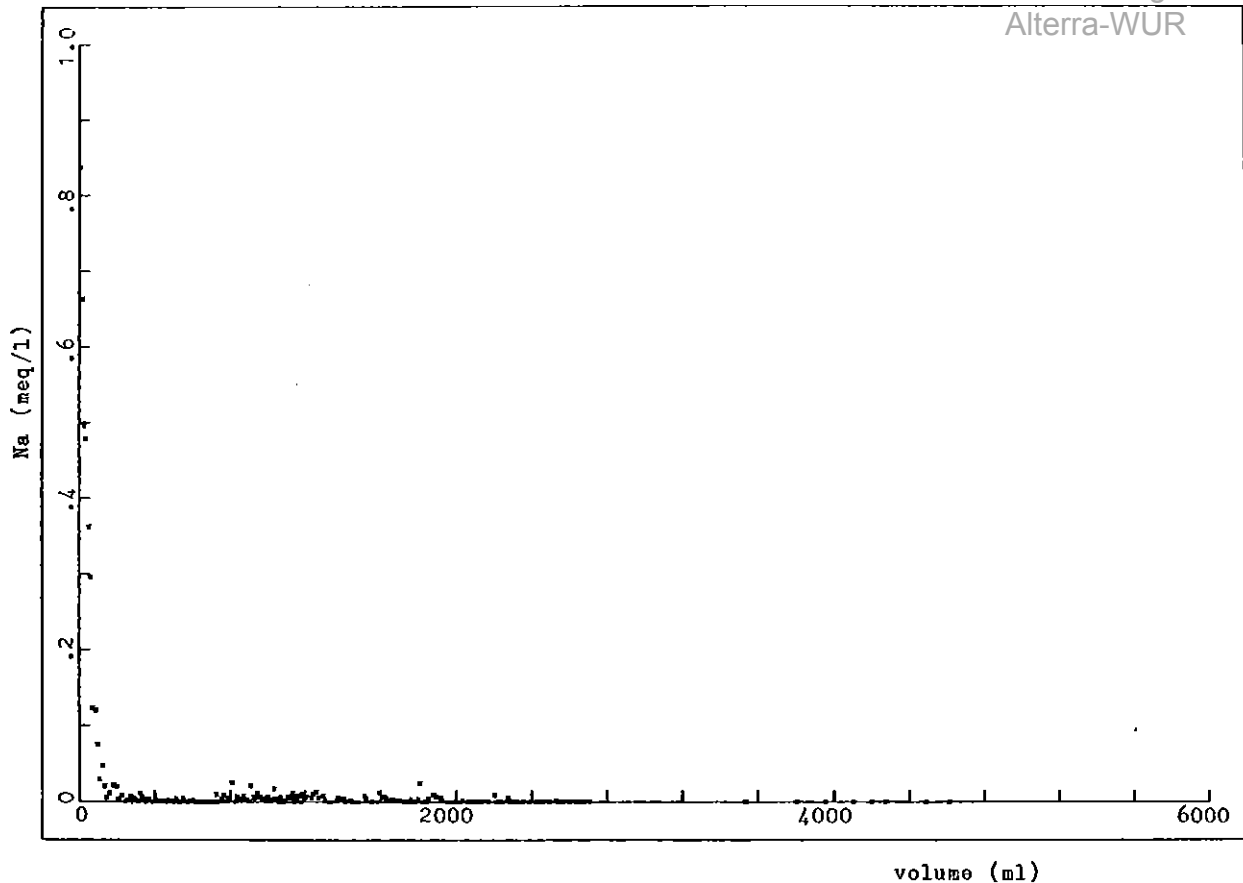


Fig. 39. Het verloop van de natriumconcentratie met de hoeveelheid effluent (kolomproef II)

Het verloop van de zuurbuffering bij kolomproef II is op grond van de processen, die daarbij een rol spelen, in twee fasen in te delen:

1e fase: van 0 tot 1701 ml effluent:

Gedurende deze fase spelen omwisseling en verwerking naast elkaar een rol bij de zuurbuffering. Deze processen zijn nauwelijks van elkaar te scheiden. In tabel 11 is de gebufferde hoeveelheid zuur en de bijdrage van de kationen tot de zuurbuffering voor deze fase gegeven. Tevens is de bezetting van het adsorptiecomplex, zoals die was bij het begin van de proef, in de tabel opgenomen.

De kationproduktie (3,8 meq/100 g dr. gr.) is geheel te verklaren met adsorptie van strontium (2,7 meq/100 g dr. gr.) en  $H^+$ -buffering (1,1 meq/100 g dr. gr.). Gezien het verschil tussen CEC en Sr-adsorptie (ca. 0,8 meq/100 g dr. gr.) is de zuurbuffering voor een groot deel verklaarbaar met adsorptie.

Tabel 11. De gebufferde hoeveelheid zuur ( $-\Delta H$ ) en de bijdrage van de kationen tot de zuurbuffering ( $\Delta Kat$ ) van 0 tot 1701 ml; pH-traject 6,0 tot 5,5; percolatiesnelheid 0,05 ml/min.

Kation	Bezetting CEC bij aanvang proef* (meq/100 g dr. gr.)	$\Delta Kat$ in oplossing tijdens fase I (meq/100 g dr. gr.)	
		consumptie	produktie
H <sup>+</sup>	+	-1,122	
Sr <sup>2+</sup>	0	-2,689	
Na <sup>+</sup>	+		0,004
K <sup>+</sup>	0,11		0,081
Ca <sup>2+</sup>	2,26		2,354
Mg <sup>2+</sup>	0,43		0,429
Fe <sup>2+</sup>	0,71		0,875
Mn <sup>2+</sup>	0,02		0,019
Al <sup>3+</sup>	+		0,004
Totaal	3,53	-3,81	3,77

\*bepaald in schudproef met 1 N Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (zie par. 3.1.1)  
+niet aantoonbaar

De resterende zuurbuffering (maximaal 0,3 meq/100 g dr. gr.) moet het gevolg zijn van verweringsprocessen. Het lijkt erop dat daarbij vooral Ca<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup> en mogelijk Al<sup>3+</sup> zijn vrijgekomen. In het voorgaande werd geconstateerd dat Ca<sup>2+</sup> niet vrijkomt bij langzame verweringsacties. Kennelijk moet voor Ca<sup>2+</sup> worden aangenomen, dat indien vertering optreedt deze relatief snel verloopt. Dit zou ook de hoge Ca-bezetting aan het adsorptiecomplex verklaren.

2e fase: van 1701 tot 4613 ml effluent

In tabel 12 is voor deze fase de gebufferde hoeveelheid zuur en de bijdrage van de kationen tot deze zuurbuffering gegeven. Op grond van de percolatiesnelheid is tabel 12 in drieën verdeeld:



Tabel 12. De gebufferde hoeveelheid zuur ( $-\Delta H$ ) en de bijdrage van de kationen absoluut ( $\Delta Kat$ ) en procentueel (%) tot de zuurbuffering

Kation	$\Delta Kat$ (meq/100 g dr. gr.)		%
A. van 1701 tot 2151 ml; percolatiesnelheid 0,05 ml/min; pH-traject 5,5 tot 5,1			
H <sup>+</sup>	-0,300		
Sr <sup>2+</sup>		+0,2792	93,1
Na <sup>+</sup>		+0,0005	0,2
K <sup>+</sup>		+0,0125	4,2
Ca <sup>2+</sup>		0	0
Mg <sup>2+</sup>		+0,0164	5,5
Fe <sup>2+</sup>		+0,0605	20,2
Mn <sup>2+</sup>		+0,0005	0,2
Al <sup>3+</sup>		+0,0005	0,2
Totaal	-0,300	+0,370	123,6
B. van 2151 tot 4106 ml; percolatiesnelheid 0,2 ml/min; pH-traject 5,1 tot 3,3			
H <sup>+</sup>	-0,937		
Sr <sup>2+</sup>		+0,7084	75,6
Na <sup>+</sup>		+0,0003	0,0
K <sup>+</sup>		+0,0370	3,9
Ca <sup>2+</sup>		0	0
Mg <sup>2+</sup>		+0,0291	3,1
Fe <sup>2+</sup>		+0,2650	28,3
Mn <sup>2+</sup>		+0,0003	0,0
Al <sup>3+</sup>		+0,1071	11,4
Totaal	-0,937	+1,147	122,3
C. van 4106 tot 4613 ml; percolatiesnelheid 0,05 ml/min; pH-traject 3,3 tot 3,5			
H <sup>+</sup>	-0,212		
Sr <sup>2+</sup>		-0,0458	-21,6
Na <sup>+</sup>		0	0
K <sup>+</sup>		+0,0455	21,5
Ca <sup>2+</sup>		0	0
Mg <sup>2+</sup>		+0,0185	8,7
Fe <sup>2+</sup>		+0,0999	47,1
Mn <sup>2+</sup>		+0,0003	0,1
Al <sup>3+</sup>		+0,0385	18,2
Totaal	-0,212	+0,157	74,0

- A. van 1701-2151 ml: percolatiesnelheid 0,05 ml/min.
- B. van 2151-4106 ml: percolatiesnelheid 0,2 ml/min.
- C. van 4106-4613 ml: percolatiesnelheid 0,05 ml/min.

In deze fase draagt calcium niet meer bij tot de zuurbuffering; de geringe bijdrage van natrium is waarschijnlijk niet significant (de Na-bepaling was bij de lage concentraties zeer onnauwkeurig). De produktie van kalium, magnesium en mangaan kan redelijkerwijs geheel worden toegeschreven aan verwerking. De concentraties van deze elementen hebben bij het begin van de tweede fase een constant niveau bereikt van respectievelijk 0,05; 0,05 en 0,002 meq/l bij de laagste percolatiesnelheid (verhoging van de percolatiesnelheid heeft een verlaging van dit concentratieniveau tot gevolg). Gezien de relatief hoge strontiumconcentratie van ca. 10 meq/l speelt adsorptie van  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$  en  $Mn^{2+}$  geen rol van betekenis. De produktie van strontium gedurende de eerste twee stadia (A en B) kan worden toegeschreven aan desorptie tengevolge van omwisseling met  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$  en mogelijk  $H^+$ . In het laatste stadium (C) vindt deze Sr-desorptie niet meer plaats, zodat dan de produktie van kationen kan worden toegeschreven aan verwerking. De balans,  $H^+$ -buffering vs. kationproduktie, is voor deze fase van de kolomproef niet sluitend. De fout in deze balans moet waarschijnlijk worden toegeschreven aan de onnauwkeurigheid in de waarden voor de Sr-adsorptie c.q. -desorptie (verschil tussen twee relatief zeer grote waarden). Zo werd in stadium C 99% van de ingevoerde hoeveelheid strontium teruggevonden. Wanneer het tekort aan strontium wordt verwaarloosd, dan kan in dit stadium ruim 95% van de zuurbuffering worden verklaard met kationproduktie.

#### 4. CONCLUSIES

Op grond van het hier beschreven onderzoek kunnen de volgende conclusies worden geformuleerd met betrekking tot de effecten van een verhoogde zuur- en nitraatbelasting op de samenstelling van de waterfase van een pyriethoudende ondergrond:

- Aanvoer van zuur leidt bij de in dit onderzoek gebruikte grond tot mobilisatie van de kationen Na, K, Ca, Mg, Fe, Mn en Al, als gevolg van zuurbufferende processen. Omwisseling van kationen aan het adsorptiecomplex is op korte termijn kwantitatief het belangrijkste zuurbufferende proces. Naarmate de hoeveelheid gebufferd zuur toeneemt, neemt de buffersnelheid af en wordt de bijdrage van verwerking tot de zuurbuffering belangrijker. Van kalium, magnesium, ijzer, mangaan, aluminium en waarschijnlijk natrium kon worden aangetoond, dat zij via verwerking vrijkomen. Calcium kwam via omwisseling en mogelijk via snelle verwerking vrij. Bij de langzame verweringsacties was calcium niet betrokken. De buffersnelheid tengevolge van verwerking bij pH 3,3 à 3,5 is voor deze ondergrond zeer hoog ( $12,4 \cdot 10^{-4}$  meq  $H^+$ /100 g dr. gr./uur), hetgeen vermoedelijk het gevolg is van de lage pH en de aanwezigheid van weinig verweerd materiaal. Kalium, ijzer, magnesium en aluminium werden hierbij in gelijke mate gemobiliseerd ( $1-6 \cdot 10^{-4}$  meq/100 g dr. gr./uur), mangaan kwam met een veel lagere snelheid vrij ( $0,02 \cdot 10^{-4}$  meq/100 g dr. gr./uur). De buffering van 1 eq  $H^+$  resulteerde in de mobilisatie van 0,2 eq  $K^+$  + 0,1 eq  $Mg^{2+}$  + 0,5 eq  $Fe^{2+}$  + 0,2 eq  $Al^{3+}$  + 0,001 eq  $Mn^{2+}$ .
- Aanvoer van nitraat leidt in een pyriethoudende ondergrond tot denitrificatie. Het nitraatverlies gaat gepaard met sulfaatproductie. De verhouding nitraatverlies: sulfaatproductie is hierbij bij benadering gelijk aan 1:1 (op equivalentbasis). Het is niet duidelijk of denitrificatie zuurproductie of zuurconsumptie tot gevolg heeft.

## 5. SAMENVATTING

Onderzoek naar de gevolgen van zure depositie vanuit de atmosfeer beperkt zich in het algemeen tot de bovengrond. Het in deze nota beschreven onderzoek was in het bijzonder gericht op de ondergrond. Essentieel hierbij is, dat de experimenten onder anaërobe omstandigheden zijn uitgevoerd.

Het doel van het onderzoek was een kwantificering van de gevolgen van een verhoogde zuurbelasting voor de grondwaterkwaliteit. Hiertoe zijn langdurige schudproeven (schudtijd tot twee maanden) en kolom-experimenten met een anaërobe pyriethoudende ondergrond uitgevoerd.

Aan de grond toegevoegd of in de grond geproduceerd zuur zal via reacties met de vaste fase worden gebufferd. Deze zuurconsumptie bleek te leiden tot de mobilisatie van de kationen  $\text{Na}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Mn}$  en  $\text{Al}$ . Met de kolomexperimenten kon worden aangetoond, dat omwisseling van kationen aanvankelijk het meest bijdraagt tot de zuurbuffering. Met de hoeveelheid gebufferd zuur neemt de buffersnelheid af en wordt de bijdrage van verwerking tot de zuurbuffering belangrijker. Mobilisatie van kalium, magnesium en ijzer via verwerking kon met beide typen experimenten worden aangetoond. Hierbij leek het erop, dat kalium en magnesium volgens een uit de literatuur bekend verweringspatroon vrij kwamen. Mobilisatie van aluminium en mangaan via verwerking kon bij een kolomexperiment worden aangetoond. Opmerkelijk is, dat calcium niet bij de langzame verweringsprocessen was betrokken. Dit lijkt in tegenspraak met het feit, dat calcium van oorsprong het belangrijkste kation aan het complex vormde. Bij een van de kolomexperimenten leek calcium via snelle verwerking te worden gemobiliseerd, waarmee de hoge bezetting van het adsorptiecomplex kan worden verklaard. In het pH-traject van 3,3 tot 3,5 werd een buffersnelheid gemeten ter grootte van  $12,4 \cdot 10^{-4}$  meq/100 g droge grond/uur. Deze zuurbuffering kon geheel worden toegeschreven aan verwerking. Bij deze verwerking resulteerde de buffering van 1 equivalent  $\text{H}^+$  in een mobilisatie van  $0,2 \text{ eq } \text{K}^+ + 0,1 \text{ eq } \text{Mg}^{2+} + 0,5 \text{ eq } \text{Fe}^{2+} + 0,2 \text{ eq } \text{Al}^{3+} + 0,001 \text{ eq } \text{Mn}^{2+}$ .

Uit de literatuur is bekend, dat met pyriet denitrificatie op kan treden, waarbij nitraat wordt gereduceerd onder de vorming van sulfaat. Het is niet bekend of deze autotrofe denitrificatie leidt tot  $\text{H}^+$ -productie of  $\text{H}^+$ -consumptie. In beide gevallen beïnvloed nitraat de zuurconsumptie van een pyriethoudende grond. Om de invloed van nitraat en

zuursterkte op de zuurconsumptie te kunnen scheiden zijn de schudproeven uitgevoerd met twee zuren: HCl en  $\text{HNO}_3$ . Het optreden van autotrofe denitrificatie in deze schudproeven kon duidelijk worden aangetoond. Nitraatverlies ging hierbij gepaard met een op equivalentbasis vrijwel gelijke sulfaatproduktie. Dit microbiële proces werd voorafgegaan door een lagfase van ca. één maand. In hoeverre de zuurconsumptie hierdoor werd beïnvloed kon niet worden achterhaald.

#### LITERATUUR

- ALEXANDER, M., 1977. Introduction to Soil Microbiology. Second edition, John Wiley & Sons, 467 pp.
- APPELO, C.A.J., 1982. Verzuring van het grondwater op de Veluwe.  $\text{H}_2\text{O}$  (15), nr 18: 465-469.
- BOLT, G.H. and M.G.M. BRUGGENWERT, 1976. Soil Chemistry. A. Basic elements. Elsevier Scientific Publishing Company, 281 pp.
- BREEMEN, N. VAN, J. MULDER and C.T. DRISCOLL, 1983. Acidification and alkalization of soils. Plant and Soil 75: 283-308.
- BUSENBERG, E. and C.V. CLEMENCY, 1976. The dissolution Kinetics of feldspars at 25°C and 1 atm  $\text{CO}_2$  partial pressure. *Chochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 40: 41-49.
- HOEKS, J., 1972. Effect of leaking natural gas on soil and vegetation in urban areas. Pudoc Wageningen, 120 pp.
- , 1983. Verzuring van bodem en grondwater als gevolg van atmosferische depositie. Nota 1480, ICW, Wageningen, 27 pp.
- KOPPERS, R.G.M., 1984. Onderzoek naar de verplaatsing van stikstof in de ondergrond van een veehouderijbedrijf ten oosten van Deurne (NB). Nota 1519, ICW, Wageningen, 45 pp.
- KÖLLE, W. e.a., 1983. Denitrifikation in einem reduzierten Grundwasserleiter. *Vom Wasser*, 61: 125-147.
- LINDSAY, W.L., 1979. Chemical equilibria in soils. Wiley Interscience: 449 pp.
- SPOSITO, G. and S.V. MATTIGOD, 1979. Geochem: A computer program for the calculation of chemical equilibria in soil solutions and other natural water systems. Department of soil and environmental sciences. University of California, Riverside: 110 pp.

- TOMLINSON II, G.H., 1982. Die-back of red spruce, acid deposition, and changes in soil nutrient status - A review. In: Effects of accumulation of air pollutants in forest ecosystems (Ed. B. Ulrich and J. Pankrath), D. Reidel Publishing Company, 331-342.
- ULRICH, B., 1982. Soil acidity and its relations to acid deposition. In: Effects of accumulation of air pollutants in forest ecosystems (Ed. B. Ulrich and J. Pankrath). D. Reidel Publishing company, 127-146.
- VRIES, W. DE en A. BREEUWSMA, 1984. Gevolgen van de zure regen voor de bodem. 1. Oorzaken van bodemverzuring. Rapport nr 1786, Stiboka, Wageningen, 60 pp.
- ZEVENBERGEN, C., 1984. Onderzoek naar effecten van zure depositie op de grondwaterkwaliteit. Doctoraalonderzoek, ICW, Wageningen 63 pp.

RESULTATEN SCHUDPROEF 1

SCHUDTIJD : 1 DAG (24.00 UUR)

DEZE MONSTERS ZIJN NIET GEFILTREERD OVER 0.2 MU MEMBRAANFILTER.  
DE MONSTERS WAREN TROEBEL NA HET AF-CENTRIFUGEREN. DE TROEBELING NAM AF  
NAARMATE DE OORSPRONKELIJKE ZUURTOEVOEGING GROTER WAS. GESCHUD MET DEMIWATER  
= MEEST TROEBEL/ GESCHUD MET 1 ML 0.15 N ZUUR = MINST TROEBEL.  
AANZUREN MET H2SO4 TOT PH 1 RESULTEERDE IN UITVLOKKING EN NEERSLAAN VAN DE  
TROEBELING.  
DOOR HET AANZUREN GING EEN DEEL VAN DE TROEBELING IN OPLOSSING. HETGEEN  
RESULTEERT IN O. A. HOGERE AL-CONC. BIJ DE LAAGSTE ZUURTOEVOEGING.  
UIT ANALYSE VAN DE TROEBELING BLIJKT DAT DE TROEBELING VEROOorzaakt WORDT  
DOOR KLEIDEELTJES (VERHOOGDE K-/MG-AL- EN FE-CONC.) EN WAARSCHIJNLIJK ORG. STOF (VERHOOGDE TOC).

HCL TOEV. (N)	GROND GRAM	WATER GRAM	PH	K MG/L	NA	MG	AL	CA	MN	FE	CL	NO3	SO4	TOC	EC MUS/CM
0.000	17.61	53.91	4.84	7.99	1.19	1.36	2.89	5.94	0.06	3.56	4.5	0.5	29.3	18.0	80.1
0.000	16.84	54.30	5.10	6.99	1.55	1.34	1.40	8.98	0.08	2.06	1.8	0.001	35.5	16.3	96.9
0.005	16.52	54.33	4.96	6.62	1.70	1.27	0.72	7.94	0.08	1.15	4.9	0.001	33.4	5.4	95.9
0.005	17.38	54.12	4.81	8.18	1.47	1.37	0.89	8.50	0.07	0.98	4.3	0.001	36.4	3.9	102.3
0.015	16.61	54.21	4.58	6.93	1.40	1.51	0.22	9.65	0.08	0.31	10.2	0.001	31.4	2.4	111.7
0.015	17.06	53.89	4.68	5.21	1.34	1.34	0.34	8.44	0.08	0.48	10.7	0.6	26.3	3.1	100.9
0.050	17.51	53.72	4.56	8.52	1.75	2.41	0.14	16.82	0.18	1.31	33.2	0.4	29.5	2.2	174.9
0.050	17.11	53.88	4.70	10.12	1.97	2.58	0.25	18.30	0.19	1.13	33.4	0.001	30.7	1.9	178.6
0.150	17.16	53.98	3.76	11.51	1.65	5.71	0.39	37.91	0.41	6.57	97.6	0.001	27.9	1.7	374.0
0.150	17.42	54.16	3.61	10.18	1.30	5.80	0.37	37.37	0.42	6.43	99.6	0.001	23.6	1.6	378.0

HNO3 TOEV. (N)	GROND GRAM	WATER GRAM	PH	K MG/L	NA	MG	AL	CA	MN	FE	CL	NO3	SO4	TOC	EC MUS/CM
0.000	16.98	53.99	5.03	6.29	1.08	1.31	2.16	7.91	0.07	3.06	4.3	0.001	31.5	17.8	83.7
0.000	17.07	54.12	4.92	4.83	1.02	1.09	0.71	7.06	0.06	1.33	2.3	0.001	33.7	7.8	83.7
0.005	16.91	54.30	4.73	5.39	1.04	1.22	0.14	7.59	0.07	0.80	1.4	5.1	33.2	2.8	93.4
0.005	16.74	54.17	4.44	5.54	1.37	1.19	0.31	7.74	0.07	0.88	1.3	4.7	33.1	3.0	92.1
0.015	17.00	54.41	4.88	4.31	0.96	1.55	0.34	10.01	0.10	1.52	2.5	15.8	33.7	3.0	114.8
0.015	16.73	54.37	4.81	6.50	1.55	1.66	0.67	10.52	0.12	1.46	1.6	15.3	36.8	2.3	121.7
0.050	16.39	54.31	4.33	9.75	1.37	3.73	0.27	18.09	0.17	1.04	2.0	53.2	32.1	1.8	174.1
0.050	16.59	54.34	4.43	7.70	1.44	2.59	0.22	18.70	0.17	0.99	1.7	53.4	32.5	1.6	177.7
0.150	16.56	54.58	3.84	11.76	1.62	4.75	0.32	43.63	0.38	6.86	2.8	156.3	31.7	1.5	358.0
0.150	16.63	54.87	3.96	12.44	2.06	5.87	0.09	46.31	0.49	8.47	3.1	167.1	36.2	1.5	372.0

ANALYSE TROEBEL MONSTER (0.000 N HCL OPGESCHUD)

TOEV. (N)	GROND GRAM	WATER GRAM	PH	K MG/L	NA	MG	AL	CA	MN	FE	CL	NO3	SO4	TOC	EC MUS/CM
0.000	17.61	53.91	4.84	27.76	1.34	7.82	52.44	6.11	0.09	49.34	4.5	0.5	29.3	18.0	80.1

DE AOC IS BEPAALD. DE HOEVEELHEID AOC LAG BENEDEN DE DETECTIELIMIET.

SCHUDTIJD 1730 UUR

HCL TOEV. (N)	GROND GRAM	WATER GRAM	PH	K MG/L	NA	MG	AL	CA	MN	FE	CL	NO3	SO4	TOC	EC MUS/CM
0.000	16.25	54.50	5.10	10.18	5.48	1.25	1.95	4.42	0.06	3.36	4.6	0.001	31.9	0.	107.1
0.000	16.61	54.58	5.03	11.89	4.20	1.11	2.20	3.40	0.02	2.79	6.7	0.001	35.4	0.	97.4
0.005	16.35	54.40	5.14	11.70	2.79	1.43	0.34	6.39	0.05	1.51	5.3	0.001	42.7	0.	120.8
0.005	16.79	54.52	5.01	13.49	2.89	1.47	0.71	6.05	0.05	1.96	7.4	0.001	40.6	0.	122.7
0.015	16.88	54.34	5.09	14.23	3.14	1.64	0.42	6.94	0.06	2.35	11.1	0.001	35.1	0.	131.5
0.015	16.31	54.54	5.30	13.18	3.21	1.84	0.001	8.51	0.07	1.51	16.1	0.001	41.2	0.	145.0
0.050	17.04	54.29	4.96	21.50	3.05	3.68	0.02	20.84	0.19	4.63	33.6	0.001	38.1	0.	200.0
0.050	16.80	54.78	4.98	18.72	1.05	3.09	0.001	17.76	0.17	5.18	33.8	0.001	38.2	0.	190.5
0.150	16.87	54.38	4.21	18.65	3.35	5.75	0.02	35.97	0.41	18.71	83.8	0.001	39.1	0.	341.0
0.150	16.47	54.22	4.29	17.40	2.76	6.28	0.001	40.19	0.44	22.31	101.0	0.001	33.4	0.	369.0

SCHUDTIJD 1754 UUR

HNO3 TOEV. (N)	GROND GRAM	WATER GRAM	PH	K MG/L	NA	MG	AL	CA	MN	FE	CL	NO3	SO4	TOC	EC MUS/CM
0.000	15.88	55.10	5.08	13.46	5.69	1.54	0.07	7.10	0.08	1.98	6.7	0.001	41.9	0.	119.4
0.000	15.99	54.92	5.10	10.88	7.22	1.28	0.53	5.49	0.05	2.49	5.3	2.9	41.5	0.	122.2
0.005	15.78	55.02	5.14	12.65	4.12	1.47	0.22	6.22	0.06	2.04	9.4	0.001	50.4	0.	130.5
0.005	16.38	55.12	5.06	12.64	3.87	1.57	0.01	6.70	0.06	2.01	9.9	0.001	47.0	0.	132.1
0.015	16.08	55.11	4.97	14.04	5.07	1.73	0.31	7.58	0.06	1.75	5.1	0.001	52.6	0.	133.9
0.015	15.87	55.20	4.99	13.07	6.45	1.60	0.001	6.70	0.07	1.69	5.3	0.001	48.6	0.	133.9
0.050	15.97	54.75	4.79	16.00	3.26	2.63	0.001	14.22	0.14	3.52	8.9	25.9	53.3	0.	185.0
0.050	15.91	54.39	4.63	14.54	2.23	2.62	0.06	14.09	0.16	4.05	1.2	32.1	52.8	0.	185.3
0.150	17.87	54.95	4.20	17.38	3.18	5.49	0.14	31.00	0.35	15.73	4.1	147.1	49.6	0.	352.0
0.150	15.64	56.28	4.29	19.99	2.68	5.20	0.18	30.06	0.34	18.41	0.5	156.9	49.3	0.	344.0

\* 0.001 = 0 (NUL)  
0. = NIET BEPAALD

N.B. zuurtoevoegingen zie tekst einde bijlage 2 !!

BIJLAGE 2

RESULTATEN SCHUDPROEF 2

SCHUDTIJD 0.5 UUR

HCL

TOEV.	GROND	WATER	PH	K	NA	MG	AL	CA	MN	FE	CL	NO3	SO4	TOC	EC
TOEV.	GROND	WATER	PH	K	NA	MG	AL	CA	MN	FE	CL	NO3	SO4	TOC	EC
N	GRAM	GRAM		MG/L											MUS/CM
0.000	16.66	54.58	4.98	1.42	3.76	0.56	0.41	2.85	0.01	1.20	1.6	0.9	18.6	12.0	52.2
0.005	16.10	54.67	4.73	1.61	4.26	0.65	0.18	3.71	0.02	0.69	6.6	2.6	19.9	20.0	60.3
0.015	16.20	54.52	4.17	2.26	3.24	0.97	0.27	6.18	0.05	1.37	11.1	2.1	20.4	15.0	80.1
0.050	16.57	54.52	3.64	3.95	3.17	1.97	0.01	13.62	0.13	3.46	32.0	1.9	20.7	10.0	165.0
0.150	15.86	54.49	2.82	5.87	5.59	3.99	0.17	29.66	0.27	8.15	92.3	1.5	18.9	8.0	530.0

SCHUDTIJD 0.5 UUR

HNO3

TOEV.	GROND	WATER	PH	K	NA	MG	AL	CA	MN	FE	CL	NO3	SO4	TOC	EC
TOEV.	GROND	WATER	PH	K	NA	MG	AL	CA	MN	FE	CL	NO3	SO4	TOC	EC
N	GRAM	GRAM		MG/L											MUS/CM
0.000	17.06	54.64	4.75	1.79	4.09	0.50	0.19	2.50	0.01	0.56	9.3	2.7	17.8	20.0	50.7
0.005	16.91	54.45	4.70	1.64	3.61	0.67	0.11	4.00	0.02	0.84	6.8	6.5	17.8	20.0	58.8
0.015	15.95	54.28	4.80	3.46	5.63	1.02	0.55	6.27	0.04	1.56	4.9	15.6	21.9	15.0	84.9
0.050	16.56	54.42	3.86	5.37	2.94	2.02	0.08	14.08	0.13	3.68	4.0	32.7	22.7	17.0	157.6
0.150	16.17	54.51	2.95	7.48	3.69	4.31	0.14	33.13	0.32	8.38	3.5	156.2	18.9	10.0	457.0

SCHUDTIJD 1.0 UUR

HCL

TOEV.	GROND	WATER	PH	K	NA	MG	AL	CA	MN	FE	CL	NO3	SO4	TOC	EC
TOEV.	GROND	WATER	PH	K	NA	MG	AL	CA	MN	FE	CL	NO3	SO4	TOC	EC
N	GRAM	GRAM		MG/L											MUS/CM
0.000	16.05	54.19	5.16	1.73	3.59	0.50	0.05	2.55	0.001	0.24	0.8	2.0	17.4	8.0	51.1
0.005	16.59	54.28	4.91	2.75	6.06	0.92	0.38	4.68	0.03	1.02	13.8	4.3	26.2	34.0	73.6
0.015	16.90	54.35	4.62	4.30	5.63	1.27	0.12	7.53	0.05	1.03	14.9	4.4	32.3	24.0	103.8
0.050	16.18	54.14	3.69	5.97	2.96	2.00	0.07	13.60	0.13	3.46	30.9	1.4	19.7	12.0	157.7
0.150	16.96	54.28	3.24	9.78	5.42	5.02	0.10	36.42	0.35	9.37	94.7	2.8	21.0	15.0	420.0

SCHUDTIJD 1.0 UUR

HNO3

TOEV.	GROND	WATER	PH	K	NA	MG	AL	CA	MN	FE	CL	NO3	SO4	TOC	EC
TOEV.	GROND	WATER	PH	K	NA	MG	AL	CA	MN	FE	CL	NO3	SO4	TOC	EC
N	GRAM	GRAM		MG/L											MUS/CM
0.000	16.20	54.43	4.93	2.86	6.36	0.72	1.21	2.95	0.01	1.41	9.0	3.0	22.9	22.0	58.3
0.005	16.61	54.27	4.38	2.08	5.02	0.78	0.35	4.21	0.02	0.79	5.1	3.8	26.1	22.0	69.0
0.015	16.82	54.51	4.25	2.60	5.32	0.94	0.20	5.68	0.03	0.88	7.7	18.1	21.3	22.0	79.6
0.050	16.94	54.35	3.69	5.36	4.95	2.04	0.11	13.51	0.13	3.29	3.2	54.6	21.8	10.0	155.8
0.150	16.99	54.45	2.91	8.64	6.02	4.68	0.06	34.33	0.32	7.43	4.3	160.1	20.5	12.0	432.0

SCHUDTIJD 4.0 UUR

HCL

TOEV.	GROND	WATER	PH	K	NA	MG	AL	CA	MN	FE	CL	NO3	SO4	TOC	EC
TOEV.	GROND	WATER	PH	K	NA	MG	AL	CA	MN	FE	CL	NO3	SO4	TOC	EC
N	GRAM	GRAM		MG/L											MUS/CM
0.000	17.06	54.35	4.65	0.95	5.35	0.55	0.30	2.35	0.001	0.44	3.0	5.1	18.0	15.0	57.0
0.005	16.80	54.37	4.59	2.20	6.00	0.69	0.11	3.53	0.01	0.19	6.9	3.0	22.2	17.0	66.5
0.015	16.82	54.35	4.29	4.12	4.81	1.01	0.13	6.08	0.04	0.47	13.5	1.8	24.5	17.0	90.6
0.050	16.50	54.19	3.93	6.42	4.03	2.06	0.08	14.14	0.13	1.62	35.4	1.4	19.7	15.0	153.6
0.150	16.23	54.33	3.57	9.49	3.41	4.87	0.24	34.13	0.37	8.87	91.0	1.6	17.8	14.0	380.0

SCHUDTIJD 4.0 UUR

HNO3

TOEV.	GROND	WATER	PH	K	NA	MG	AL	CA	MN	FE	CL	NO3	SO4	TOC	EC
TOEV.	GROND	WATER	PH	K	NA	MG	AL	CA	MN	FE	CL	NO3	SO4	TOC	EC
N	GRAM	GRAM		MG/L											MUS/CM
0.000	16.35	54.44	4.67	2.61	5.18	0.63	1.27	2.85	0.001	1.42	4.1	0.6	17.1	12.0	52.6
0.005	17.13	54.36	4.65	1.84	5.35	0.75	0.45	8.43	0.02	0.49	3.7	8.0	23.7	26.0	62.7

0.015	16.68	54.39	4.53	3.67	6.18	1.08	0.66	6.11	0.02	0.64	2.5	15.5	19.2	17.0	75.3
0.050	16.68	54.26	3.99	5.86	2.77	2.04	0.13	12.96	0.13	2.40	2.1	51.6	19.0	12.0	149.9
0.150	17.18	54.38	3.24	8.71	4.68	4.97	0.19	32.54	0.34	7.63	1.7	163.5	18.3	10.0	405.0

SCHUDTIJD 27.0 UUR

HCL

TOEV.	GROND	WATER	PH	K	NA	MG	AL	CA	MN	FE	CL	NO3	SO4	TOC	EC
TOEV.	GROND	WATER	PH	K	NA	MG	AL	CA	MN	FE	CL	NO3	SO4	TOC	EC
N	GRAM	GRAM		MG/L											MUS/CM
0.000	17.31	54.04	4.91	1.63	6.03	0.68	0.45	3.80	0.01	0.49	3.6	7.0	27.0	26.0	66.0
0.005	16.89	54.17	4.92	1.70	12.47	0.67	0.39	3.57	0.001	0.39	8.4	3.9	26.9	30.0	69.4
0.015	17.24	54.15	4.45	5.01	4.66	1.51	0.11	7.33	0.04	0.11	12.5	1.6	26.5	18.0	96.0
0.050	17.27	54.26	4.17	6.69	4.24	2.19	0.02	14.33	0.14	2.17	35.0	1.8	23.1	14.0	160.5
0.150	16.90	54.27	3.39	9.46	3.33	5.35	0.34	33.81	0.38	6.82	95.4	1.5	20.8	6.0	391.0

SCHUDTIJD 28.0 UUR

HNO3

TOEV.	GROND	WATER	PH	K	NA	MG	AL	CA	MN	FE	CL	NO3	SO4	TOC	EC
TOEV.	GROND	WATER	PH	K	NA	MG	AL	CA	MN	FE	CL	NO3	SO4	TOC	EC
N	GRAM	GRAM		MG/L											MUS/CM
0.000	16.72	54.09	4.65	2.22	5.85	0.59	0.07	3.45	0.01	0.09	5.6	1.1	17.9	10.0	61.4
0.005	17.30	54.08	4.80	3.15	5.32	0.86	0.64	4.92	0.01	0.47	3.7	6.9	26.2	24.0	75.4
0.015	17.10	54.18	4.71	4.15	5.35	1.13	0.18	6.88	0.03	0.21	4.2	18.5	27.4	32.0	93.6
0.050	16.94	53.95	4.26	7.68	2.92	2.39	0.18	14.93	0.14	0.63	3.6	54.6	27.0	18.0	161.2
0.150	17.12	53.97	3.55	9.13	3.46	5.19	0.16	33.46	0.37	7.37	2.7	170.7	24.5	20.0	353.0



- 111 -

## SCHUDTIJD 174.0 UUR

HCL

TOEV. N	GROND GRAM	WATER GRAM	PH	K MG/L	NA	MG	AL	CA	MN	FE	CL	NO3	SO4	TOC	EC MUS/CM
0.000	17.01	53.98	4.60	4.46	4.43	1.23	0.18	7.08	0.03	0.33	1.1	0.01	34.5	0.	95.9
0.005	16.82	54.14	4.75	3.29	7.05	0.97	0.20	5.32	0.03	0.43	8.1	3.1	29.6	0.	88.5
0.015	16.90	54.03	4.53	5.91	3.32	1.16	0.62	6.91	0.06	1.19	13.9	1.5	22.5	0.	95.9
0.050	16.87	53.96	4.31	8.13	2.75	2.18	0.21	12.96	0.14	2.74	32.1	1.6	19.8	0.	157.6
0.150	17.53	53.85	3.77	11.23	2.78	5.31	0.25	32.57	0.38	10.66	91.0	1.3	20.7	0.	370.0

## SCHUDTIJD 175.0 UUR

HNO3

TOEV. N	GROND GRAM	WATER GRAM	PH	K MG/L	NA	MG	AL	CA	MN	FE	CL	NO3	SO4	TOC	EC MUS/CM
0.000	16.92	53.94	4.73	2.07	7.26	0.74	0.31	4.12	0.02	0.45	4.0	0.4	23.1	0.	76.4
0.005	17.52	54.12	4.78	1.12	12.68	0.67	0.46	3.10	0.001	0.36	4.8	6.5	24.9	0.	77.9
0.015	16.82	55.72	4.65	4.44	6.08	1.09	0.26	5.80	0.03	0.47	3.3	15.8	24.2	0.	89.0
0.050	17.94	53.67	4.18	7.59	3.44	2.22	0.27	13.21	0.13	2.73	4.2	55.0	26.9	0.	156.0
0.150	17.68	53.74	3.74	10.89	6.24	5.22	0.35	31.57	0.36	8.86	1.8	168.4	25.6	0.	357.0

## SCHUDTIJD 847.0 UUR

HCL

TOEV. N	GROND GRAM	WATER GRAM	PH	K MG/L	NA	MG	AL	CA	MN	FE	CL	NO3	SO4	TOC	EC MUS/CM
0.000	15.67	55.31	5.57	5.47	7.94	0.90	0.13	4.88	0.04	0.50	2.9	2.3	35.2	0.	100.6
0.005	15.83	55.31	5.67	5.34	8.94	0.95	0.25	5.34	0.04	0.44	7.2	2.7	30.3	0.	106.9
0.015	16.18	55.25	5.51	5.20	8.75	1.15	0.14	6.36	0.06	0.66	12.3	3.5	27.6	0.	117.2
0.050	16.08	54.95	5.37	7.27	6.92	2.20	0.18	13.59	0.13	2.40	32.2	1.8	21.9	0.	175.4
0.150	16.23	54.63	4.18	12.48	3.73	4.86	0.20	34.81	0.38	14.20	93.3	0.01	27.9	0.	365.0

## SCHUDTIJD 867.0 UUR

HNO3

TOEV. N	GROND GRAM	WATER GRAM	PH	K MG/L	NA	MG	AL	CA	MN	FE	CL	NO3	SO4	TOC	EC MUS/CM
0.000	16.40	55.10	5.78	5.47	24.13	1.72	7.62	4.51	0.01	9.75	3.9	0.4	37.0	0.	84.8
0.005	15.93	55.01	5.57	4.84	7.52	1.22	0.47	6.49	0.05	0.87	9.3	6.0	34.0	0.	114.6
0.015	16.31	54.96	5.24	4.75	7.94	1.01	0.27	5.39	0.03	0.70	4.4	16.3	33.1	0.	103.0

0.050	16.68	54.58	5.19	8.87	6.63	2.28	0.12	13.02	0.11	2.03	3.8	52.8	35.0	0.	170.4
0.150	16.50	54.58	4.20	14.12	2.52	4.99	0.17	32.50	0.36	15.55	3.3	177.5	32.6	0.	333.0

HET EERSTE MONSTER VAN SCHUDTIJD 867 UUR, HNO3, BLEEF TROEBEL, OOK NA 3 KEER AFFILTREREN.  
DE GEMIDDELDE PO4-CONCENTRATIE WAS 0.0709 (S=0.0595; N=60) MG/L EN GAF GEEN ENKEL VERBAND TE ZIEN  
MET DE ZUURTOERVOEGING, HET SOORT ZUUR OF DE SCHUDTIJD.

\* 0. BETEKEN NIET GEMETEN

Toelichting zuurtoevoegingen :

zuurtoevoeging 0,005 = 1 ml 0,005 N HCl of HNO<sub>3</sub> per potje

= 0,03 meq H<sup>+</sup> per 100 g droge grond

0,015 = 1 ml 0,015 N HCl of HNO<sub>3</sub> per potje

= 0,09 meq H<sup>+</sup> per 100 g droge grond (etc.)

BIJLAGE 3. RESULTATEN VAN DE SCHUDPROEF MET 1 N  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  ALS SCHULDVLOEISTOF (GEMIDDELDE WAARDEN)

Zuurtoevoeging (meq/potje)	Schudtijd (uur)	Droge grond (g)	Water (g)	pH	K (mg/l	Na .....)	Mg	Al	Ca	Mn	Fe
0	1	17,02	57,92	5,18	14,07	2,26	14,47	0,02	130,16	1,20	59,28
0,015	1	17,79	57,83	5,05	15,14	1,71	16,93	0,02	141,45	1,42	61,04
0,05	1	17,46	57,87	4,23	15,11	1,56	16,12	0,26	146,06	1,45	70,00
0,15	1	17,89	57,87	3,00	17,62	2,60	17,36	3,53	147,24	1,48	76,29
0	29	17,47	57,65	4,90	17,89	2,60	15,35	0,10	133,53	1,39	50,58
0,015	29	17,75	57,71	4,95	19,03	2,72	16,07	0,09	139,58	1,44	53,65
0,05	29	17,69	57,61	4,62	19,14	n.b.	17,73	0,09	156,86	1,64	53,07
0,15	29	17,88	57,64	4,04	19,62	n.b.	17,46	0,32	154,04	1,66	87,01
0	147	17,70	57,61	4,96	22,37	n.b.	17,35	0,08	146,36	1,52	52,65
0,015	147	18,23	57,44	4,71	22,63	n.b.	17,25	0,09	147,50	1,56	64,99
0,05	147	18,35	57,46	4,36	22,74	n.b.	16,06	0,11	143,17	1,44	59,95
0,15	147	18,00	57,48	3,52	26,21	n.b.	17,69	4,54	145,66	1,52	80,41
0	630	18,29	57,70	5,33	29,08	n.b.	16,61	0,03	140,99	1,40	47,18
0,015	630	17,67	57,42	5,06	33,46	n.b.	17,34	0,05	139,02	1,42	49,81
0,05	630	18,08	57,51	4,56	30,10	n.b.	17,63	0,05	145,81	1,47	54,50
0,15	630	18,19	57,41	3,90	31,66	n.b.	18,75	1,72	147,40	1,58	81,96

n.b. = niet bepaald

## RESULTATEN KOLOMPROEF 1

PERCOLATIE VLOEISTOF 0.001 N HNO<sub>3</sub>

SNELHEID 0.20 ML/MIN

DROGE GROND 152.40 GRAM

INGEWOGEN WATER 40.50 ML

DE K- EN CL- GEHALTES ZIJN NOG NIET GECORRIGEERD VOOR PRODUCTIE VAN DE ELECTRODE

ML	PH	K	NA	MG	AL	CA	MN	FE	CL	NO <sub>3</sub>	SO <sub>4</sub>
		(MG/L)									
9.	5.98	13.26	14.23	12.16	0.22	84.80	0.89	23.94	0.	0.	0.
18.	5.88	12.83	7.49	9.51	0.22	69.63	0.73	23.71	12.51	14.93	272.26
27.	5.85	11.97	7.33	7.21	0.54	51.58	0.60	20.82	0.	0.	0.
36.	5.80	10.19	5.62	5.08	0.17	39.22	0.41	14.21	7.03	37.53	139.40
45.	5.76	10.34	4.18	4.38	0.02	32.71	0.34	11.61	0.	0.	0.
54.	5.73	9.87	3.84	3.75	0.13	28.95	0.29	10.50	5.14	44.70	77.76
63.	5.72	9.64	3.57	3.38	0.14	26.22	0.27	9.78	0.	0.	0.
72.	5.70	9.46	3.15	3.01	0.07	22.86	0.23	8.67	4.11	47.20	56.20
81.	5.68	8.42	2.88	2.86	0.55	20.04	0.22	7.78	0.	0.	0.
90.	5.66	8.37	2.57	2.73	0.08	18.92	0.20	7.32	3.59	51.28	40.25
99.	5.65	7.20	2.24	2.47	0.17	17.44	0.17	6.93	0.	0.	0.
108.	5.63	7.36	1.82	2.34	0.08	16.86	0.16	6.38	2.98	51.37	28.52
117.	5.61	7.29	1.95	2.32	0.17	15.94	0.16	6.26	0.	0.	0.
126.	5.60	7.22	1.61	2.06	0.01	15.00	0.14	5.66	2.63	53.44	22.29
135.	5.59	6.05	1.63	2.23	0.52	14.59	0.18	6.36	0.	0.	0.
144.	5.57	7.17	1.57	2.19	0.19	14.55	0.16	6.03	2.42	55.54	15.25
153.	5.56	6.46	1.20	1.85	0.05	12.99	0.14	4.96	0.	0.	0.
162.	5.54	6.10	1.36	1.81	0.13	12.80	0.13	4.84	2.44	51.90	12.14
171.	5.57	6.75	1.24	1.77	0.01	12.46	0.13	4.75	0.	0.	0.
180.	5.56	6.06	1.15	1.71	0.09	11.42	0.12	4.54	2.31	54.00	11.66
189.	5.54	7.36	0.98	1.62	0.56	11.32	0.14	4.91	0.	0.	0.
198.	5.53	6.66	0.86	1.55	0.10	10.96	0.12	4.51	2.78	54.49	5.59
207.	5.52	6.82	0.69	1.65	0.10	11.38	0.12	4.61	0.	0.	0.
216.	5.50	6.61	0.60	1.59	0.15	10.86	0.12	4.33	2.43	60.74	4.59
225.	5.49	6.45	0.41	1.62	0.16	11.01	0.12	4.39	0.	0.	0.
234.	5.47	5.87	0.47	1.50	0.17	10.64	0.11	4.22	2.66	59.74	3.78
243.	5.46	7.65	0.47	1.59	0.45	11.04	0.12	4.56	0.	0.	0.
252.	5.43	6.77	0.62	1.61	0.10	11.18	0.11	4.49	2.20	59.67	3.36
261.	5.43	6.59	0.60	1.52	0.04	10.54	0.10	4.27	0.	0.	0.
270.	5.41	7.65	0.64	1.58	0.05	11.01	0.11	4.36	2.53	63.51	2.84
279.	5.34	6.78	0.50	1.59	0.03	11.20	0.11	4.50	0.	0.	0.
288.	5.32	6.26	0.79	1.89	0.01	11.08	0.13	5.69	2.83	63.21	2.72
297.	5.32	4.63	0.43	1.70	0.45	10.14	0.14	5.49	0.	0.	0.
306.	5.31	5.16	0.43	1.52	0.03	10.42	0.10	4.11	2.79	60.92	2.08
315.	5.30	6.38	0.52	1.51	0.08	10.24	0.10	4.30	0.	0.	0.
324.	5.30	5.35	4.41	1.51	0.05	10.53	0.11	4.25	2.98	59.67	2.51
333.	5.28	5.25	0.46	1.43	0.07	10.19	0.10	4.08	0.	0.	0.
342.	5.26	5.96	0.15	1.40	0.12	10.04	0.10	4.05	3.23	58.79	1.37
351.	5.25	6.08	0.10	1.59	0.43	10.86	0.11	4.38	0.	0.	0.
360.	5.25	6.29	0.01	1.53	0.10	10.85	0.11	4.26	3.56	61.37	2.05
369.	5.24	6.10	0.01	1.55	0.05	10.88	0.11	4.21	0.	0.	0.
378.	5.25	6.75	0.06	1.54	0.09	10.75	0.10	4.22	2.88	59.47	1.24
387.	5.26	5.90	0.01	1.53	0.12	10.92	0.10	4.21	0.	0.	0.
396.	5.27	6.06	0.01	1.54	0.08	10.85	0.10	4.24	3.02	60.64	1.57
405.	5.25	7.13	0.02	1.55	0.26	10.70	0.12	4.34	0.	0.	0.
414.	5.26	5.44	0.04	1.80	0.20	10.37	0.14	5.53	2.76	59.67	1.19
423.	5.27	6.56	0.16	1.56	0.14	10.64	0.13	4.69	0.	0.	0.
432.	5.27	6.95	0.11	1.47	0.08	10.50	0.11	4.08	2.65	58.90	1.09
441.	5.26	6.43	0.11	1.46	0.09	10.31	0.10	3.98	0.	0.	0.
450.	5.22	6.85	0.12	1.37	0.17	10.32	0.11	3.95	3.09	58.56	1.15
459.	5.23	7.18	0.08	1.38	0.16	10.93	0.11	4.04	4.02	60.62	0.76
468.	5.24	6.95	0.01	1.45	0.09	10.77	0.11	4.01	4.60	60.22	0.73
477.	5.24	8.43	0.01	1.48	0.04	10.96	0.11	4.11	3.90	59.27	1.13
486.	5.24	8.08	0.01	1.52	0.08	11.38	0.12	4.28	3.98	58.63	0.83
495.	5.24	7.67	0.16	1.51	0.04	10.93	0.12	4.20	4.26	59.46	1.77
504.	5.23	8.98	0.01	1.47	0.02	10.82	0.11	4.11	4.22	58.69	1.46

0. = NIET BEPAALD

## BIJLAGE 5

## RESULTATEN KOLOMPROEF 2

PERCOLATIE VLOEISTOF 0.001 N HNO<sub>3</sub> + 0.0102 N SR(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

SNELHEID - 0 T/M 2151 ML 0.05 ML/MIN

-2151 T/M 4106 ML 0.20 ML/MIN

-4106 T/M 4613 ML 0.05 ML/MIN

METING ZONDER ELECTRODE : 1143 ML T/M 1161 ML

1737 ML T/M 1800 ML I.V.M. K- EN CL-

PRODUCTIE DOOR DE ELECTRODE/

DE K- EN CL- GEHALTES ZIJN HIERVOOR NOG

NIET GECORRIGEERD.

HOEVEELHEID DROGE GROND : 148.95 GRAM

PORIENVOLUME : 43.95 ML

ML	PH	K (MG/L)	NA	MG	AL	CA	MN	FE	SR	CL	NO <sub>3</sub>	SO <sub>4</sub>
9.	6.56	26.25	19.25	13.97	0.08	114.50	0.87	24.87	1.2	0.	0.	0.
18.	5.86	18.82	15.24	15.18	0.07	115.43	1.14	41.54	0.01	0.	0.	0.
27.	5.72	13.22	11.39	14.12	0.001	112.93	1.12	42.97	0.3	0.	0.	0.
36.	5.63	14.42	11.00	15.84	0.15	116.21	1.24	46.08	0.01	0.	0.	0.
54.	5.51	16.14	8.32	16.43	0.04	135.71	1.31	50.83	0.01	0.	0.	0.
63.	5.36	14.68	6.81	17.06	0.001	144.84	1.38	52.67	0.4	0.	0.	0.
72.	5.26	16.63	2.83	18.81	0.04	139.58	1.49	55.16	1.1	0.	0.	0.
90.	5.25	16.69	2.76	17.76	0.06	144.51	1.39	54.61	3.9	0.	0.	0.
99.	5.24	13.44	1.72	17.29	0.03	143.26	1.41	56.96	4.7	0.	0.	0.
108.	5.24	16.17	0.68	18.97	0.13	144.31	1.57	59.66	6.3	0.	0.	0.
126.	5.22	15.89	1.09	17.52	0.07	138.88	1.36	53.63	12.9	0.	0.	0.
135.	5.15	12.62	0.47	16.59	0.02	144.44	1.36	54.74	8.4	0.	0.	0.
144.	5.13	12.73	0.12	17.42	0.07	139.35	1.45	55.06	15.4	0.	0.	0.
162.	5.08	12.83	0.26	16.64	0.01	143.60	1.38	56.06	22.1	0.	0.	0.
180.	5.08	15.74	0.50	17.28	0.11	136.57	1.38	56.64	24.0	0.	0.	0.
198.	5.07	16.33	0.45	17.23	0.10	136.19	1.35	54.02	29.3	0.	0.	0.
207.	5.10	14.31	0.08	16.53	0.16	133.59	1.34	54.48	34.7	0.	0.	0.
225.	5.05	14.53	0.18	15.97	0.13	133.48	1.26	51.70	43.2	0.	0.	0.
243.	5.14	10.49	0.001	15.06	0.02	134.51	1.31	54.85	52.1	0.	0.	0.
252.	5.16	12.39	0.05	14.80	0.17	134.81	1.30	54.82	57.9	0.	0.	0.
270.	5.20	12.82	0.15	15.06	0.07	127.95	1.20	48.88	71.3	0.	0.	0.
279.	5.20	12.13	0.04	13.81	0.13	113.38	1.17	48.02	79.0	0.	0.	0.
288.	5.20	11.51	0.11	14.20	0.11	139.65	1.19	45.35	82.7	0.	0.	0.
297.	5.21	11.99	0.06	13.85	0.12	116.19	1.12	46.17	89.4	0.	0.	0.
315.	5.23	10.37	0.02	12.92	0.07	104.33	1.11	47.03	103.7	0.	0.	0.
324.	5.26	10.37	0.25	12.51	0.08	112.09	1.07	45.42	108.8	0.	0.	0.
333.	5.27	9.98	0.12	12.30	0.10	109.08	1.01	43.34	117.6	0.	0.	0.
351.	5.25	9.58	0.001	11.36	0.04	98.64	1.01	42.95	132.8	0.	0.	0.
360.	5.22	9.82	0.07	11.33	0.07	105.46	1.04	44.08	136.6	0.	0.	0.
369.	5.21	10.61	0.09	10.98	0.03	104.77	1.02	41.36	146.8	0.	0.	0.
387.	5.24	9.39	0.001	10.16	0.10	89.61	0.93	40.03	161.2	0.	0.	0.
396.	5.26	10.21	0.03	10.10	0.06	92.57	0.95	41.19	162.9	0.	0.	0.
405.	5.29	9.56	0.06	9.87	0.03	93.72	0.93	39.08	176.0	0.	0.	0.
423.	5.27	17.37	0.02	8.88	0.10	81.02	0.84	37.45	187.6	0.	0.	0.
432.	5.23	14.58	0.001	8.65	0.14	85.31	0.88	37.15	193.3	0.	0.	0.
441.	5.22	13.94	0.03	8.21	0.04	84.16	0.81	34.56	202.9	0.	0.	0.
459.	5.23	11.62	0.02	7.98	0.06	74.56	0.78	35.43	215.2	0.	0.	0.
468.	5.26	12.34	0.001	7.53	0.06	76.58	0.80	34.57	224.5	0.	0.	0.
477.	5.27	12.91	0.05	7.25	0.05	76.25	0.75	31.97	235.4	0.	0.	0.
495.	5.26	13.79	0.02	6.88	0.04	68.57	0.71	31.59	228.5	6.0	710.0	2.9
504.	5.25	12.69	0.001	6.50	0.09	69.77	0.70	30.67	257.0	7.0	692.0	0.001
513.	5.26	15.21	0.09	6.35	0.06	67.06	0.68	28.69	262.0	0.	0.	0.
531.	5.30	12.94	0.001	5.89	0.001	60.47	0.62	28.38	270.3	7.0	699.0	0.001
540.	5.32	12.94	0.001	5.64	0.06	61.81	0.62	27.47	282.6	8.0	681.0	0.001
549.	5.34	12.75	0.11	5.40	0.01	60.26	0.60	25.64	288.8	0.	0.	0.
567.	5.34	13.17	0.01	5.03	0.02	54.46	0.55	26.39	305.6	0.	0.	0.
576.	5.34	12.13	0.01	4.64	0.11	54.68	0.54	25.50	309.6	3.0	698.0	0.001
585.	5.33	8.32	0.001	4.45	0.01	53.84	0.52	22.82	315.4	0.001	693.0	0.001
603.	5.37	12.66	0.05	4.65	0.001	66.42	0.52	19.24	324.3	0.	0.	0.
612.	5.42	10.38	0.001	3.92	0.06	47.20	0.50	22.58	328.8	4.0	697.0	0.001
621.	5.43	10.47	0.001	3.57	0.001	46.99	0.46	21.91	321.2	3.0	697.0	0.001
639.	5.39	12.64	0.001	3.41	0.001	41.65	0.44	21.59	343.3	0.	0.	0.
648.	5.37	10.53	0.001	3.29	0.01	42.36	0.45	21.05	343.3	0.001	696.0	0.001
657.	5.38	15.00	0.001	3.14	0.001	41.30	0.40	20.53	362.0	6.0	723.0	10.0
675.	5.46	12.19	0.001	3.04	0.001	37.83	0.40	20.16	369.2	0.	0.	0.
684.	5.48	10.45	0.001	2.79	0.01	36.31	0.41	19.39	369.5	0.001	704.0	0.001
693.	5.49	9.74	0.001	2.62	0.001	36.63	0.36	18.73	376.1	8.0	698.0	0.001
702.	5.47	10.34	0.001	2.63	0.04	48.53	0.36	17.07	380.4	0.	0.	0.
720.	5.47	12.16	0.001	2.25	0.01	31.10	0.35	17.53	376.1	0.	0.	0.
729.	5.47	12.06	0.22	2.13	0.001	30.67	0.31	16.75	387.8	4.0	714.0	0.001
738.	5.47	9.14	0.001	2.04	0.001	29.19	0.31	16.40	391.1	0.001	698.0	0.001
756.	5.47	9.97	0.09	1.87	0.001	26.64	0.31	16.26	398.2	0.	0.	0.
765.	5.47	10.48	0.20	1.84	0.01	25.73	0.28	15.64	398.8	9.0	689.0	0.001
774.	5.47	9.66	0.02	1.71	0.03	24.91	0.29	15.36	406.3	6.0	677.0	0.001
792.	5.44	11.48	0.13	1.56	0.001	22.86	0.27	15.10	412.3	0.	0.	0.
801.	5.43	11.66	0.05	1.54	0.04	22.11	0.26	14.41	418.8	9.0	702.0	0.001
810.	5.44	12.11	0.58	1.43	0.04	21.38	0.26	14.03	420.0	6.0	689.0	0.001
828.	5.51	10.56	0.01	1.27	0.001	19.22	0.25	13.97	420.7	5.0	682.0	9.0
837.	5.53	10.59	0.16	1.29	0.03	18.52	0.23	13.46	426.6	12.0	697.0	0.001
855.	5.53	8.68	0.07	1.12	0.001	16.92	0.22	12.85	428.0	0.	0.	0.
864.	5.50	8.48	0.09	1.16	0.01	17.00	0.22	13.27	437.2	5.0	679.0	0.001
873.	5.46	14.06	0.17	1.13	0.02	18.11	0.22	14.04	420.4	15.0	677.0	0.001
891.	5.51	9.35	0.06	1.01	0.001	14.89	0.21	12.30	431.9	0.	0.	0.
900.	5.54	11.37	0.02	0.97	0.01	14.35	0.21	12.35	443.4	15.0	671.0	0.001

927.	5.55	9.25	0.14	0.85	0.001	12.34	0.19	11.63	447.7	0.	0.	0.
936.	5.52	7.82	0.11	0.80	0.02	12.27	0.19	11.54	447.6	0.0	688.0	0.001
945.	5.50	10.14	0.26	0.81	0.001	11.31	0.18	11.23	433.0	11.0	649.0	0.001
963.	5.55	11.14	0.15	0.74	0.001	10.39	0.17	11.04	447.0	0.	0.	0.
972.	5.56	10.30	0.10	0.71	0.001	10.20	0.17	11.08	451.6	0.	0.	0.
990.	5.58	8.94	0.06	0.69	0.03	9.30	0.16	10.71	441.6	0.	0.	0.
999.	5.58	7.11	0.15	0.69	0.03	9.13	0.16	10.86	452.9	0.	0.	0.
1008.	5.56	8.11	0.03	0.65	0.01	9.65	0.16	10.44	433.9	0.	0.	0.
1026.	5.53	10.12	0.08	0.61	0.06	7.78	0.14	10.32	461.9	0.	0.	0.
1035.	5.57	13.77	0.39	0.61	0.001	7.53	0.14	10.23	459.0	0.	0.	0.
1044.	5.59	12.81	0.08	0.60	0.01	7.17	0.14	10.29	460.8	0.	0.	0.
1062.	5.61	10.69	0.001	0.56	0.04	6.41	0.13	9.88	440.2	0.	0.	0.
1071.	5.59	16.97	0.14	0.56	0.07	6.23	0.13	9.98	456.5	0.	0.	0.
1080.	5.58	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	436.4	0.	0.	0.
1089.	5.58	6.18	0.01	0.54	0.001	6.06	0.13	10.05	439.6	0.	0.	0.
1098.	5.59	8.93	0.03	0.53	0.001	5.94	0.13	9.76	433.4	0.	0.	0.
1107.	5.61	10.98	0.14	0.50	0.04	5.18	0.12	9.70	435.6	0.	0.	0.
1116.	5.62	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	436.4	0.	0.	0.
1125.	5.63	11.59	0.12	0.51	0.06	4.79	0.12	9.62	443.4	0.	0.	0.
1134.	5.64	16.14	0.26	0.51	0.04	4.60	0.11	9.35	461.2	0.	0.	0.
1143.	5.64	4.09	0.001	0.49	0.01	4.31	0.11	9.47	466.7	0.	0.	0.
1152.	5.64	2.76	0.10	0.47	0.04	4.19	0.11	9.50	470.2	0.	0.	0.
1161.	5.65	3.30	0.19	0.49	0.06	4.14	0.11	9.28	473.6	0.	0.	0.
1170.	5.65	2.68	0.17	0.49	0.02	3.76	0.11	9.26	460.2	0.	0.	0.
1179.	5.66	2.23	0.001	0.47	0.01	3.60	0.10	9.07	469.0	0.	0.	0.
1188.	5.69	3.38	0.24	0.46	0.10	3.42	0.10	9.02	454.5	0.	0.	0.
1197.	5.70	3.09	0.12	0.47	0.001	3.39	0.10	9.19	462.3	0.	0.	0.
1206.	5.72	3.29	0.15	0.46	0.03	3.17	0.10	9.11	459.1	0.	0.	0.
1215.	5.72	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	476.6	0.	0.	0.
1224.	5.70	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	474.7	0.	0.	0.
1233.	5.70	5.33	0.12	0.47	0.001	2.82	0.10	8.89	478.6	0.	0.	0.
1242.	5.69	4.95	0.24	0.46	0.001	2.65	0.09	8.75	470.8	0.	0.	0.
1251.	5.69	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	474.6	0.	0.	0.
1260.	5.70	8.78	0.30	0.46	0.001	2.50	0.09	8.71	465.0	0.	0.	0.
1269.	5.70	7.56	0.12	0.45	0.001	2.30	0.09	8.61	471.9	0.	0.	0.
1278.	5.71	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	471.9	0.	0.	0.
1296.	5.70	7.01	0.17	0.45	0.001	2.02	0.09	8.40	479.7	0.	0.	0.
1305.	5.67	7.19	0.02	0.41	0.001	1.85	0.08	7.77	480.0	0.	0.	0.
1314.	5.64	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	477.1	0.	0.	0.
1323.	5.64	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	478.1	0.	0.	0.
1332.	5.64	8.61	0.001	0.43	0.001	1.77	0.08	7.72	479.6	0.	0.	0.
1341.	5.66	9.08	0.001	0.40	0.001	1.49	0.08	7.64	475.8	0.	0.	0.
1350.	5.64	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	473.9	0.	0.	0.
1359.	5.62	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	474.5	0.	0.	0.
1368.	5.59	8.68	0.02	0.41	0.001	1.29	0.07	7.47	476.5	0.	0.	0.
1377.	5.56	9.41	0.12	0.40	0.001	1.24	0.07	7.47	470.1	0.	0.	0.
1386.	5.55	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	487.4	0.	0.	0.
1395.	5.57	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	483.4	0.	0.	0.
1404.	5.58	9.68	0.10	0.45	0.001	1.25	0.08	7.75	490.0	0.	0.	0.
1413.	5.59	9.78	0.001	0.44	0.001	1.11	0.07	7.55	488.0	0.	0.	0.
1422.	5.58	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	491.0	0.	0.	0.
1431.	5.56	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	486.3	0.	0.	0.
1440.	5.51	10.18	0.04	0.44	0.01	1.00	0.07	7.43	480.1	0.	0.	0.
1449.	5.46	11.72	0.001	0.44	0.001	0.90	0.07	7.30	481.1	0.	0.	0.
1458.	5.47	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	480.3	0.	0.	0.
1467.	5.48	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	472.9	0.	0.	0.
1476.	5.48	10.30	0.001	0.44	0.01	0.80	0.06	7.17	486.3	0.	0.	0.
1485.	5.48	8.97	0.001	0.43	0.001	0.71	0.06	7.19	481.5	0.	0.	0.
1494.	5.48	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	473.3	0.	0.	0.
1503.	5.47	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	477.4	0.	0.	0.
1512.	5.43	9.43	0.18	0.43	0.001	0.67	0.06	6.91	488.3	0.	0.	0.
1521.	5.38	11.27	0.10	0.45	0.01	0.60	0.06	6.73	483.1	0.	0.	0.
1530.	5.39	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	467.8	0.	0.	0.
1539.	5.42	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	480.6	0.	0.	0.
1548.	5.44	9.66	0.001	0.47	0.03	0.50	0.06	6.55	481.6	0.	0.	0.
1557.	5.45	8.84	0.01	0.47	0.02	0.44	0.06	6.58	481.3	0.	0.	0.
1566.	5.44	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	476.5	0.	0.	0.
1584.	5.44	9.66	0.001	0.51	0.001	0.51	0.07	6.70	473.3	0.001	710.0	0.001
1593.	5.43	10.28	0.27	0.50	0.001	0.41	0.06	6.60	473.3	6.0	703.0	0.001
1620.	5.46	9.45	0.15	0.54	0.03	0.21	0.06	6.64	466.3	6.0	711.0	0.001
1629.	5.47	9.62	0.11	0.53	0.001	0.33	0.06	6.61	466.7	10.0	679.0	0.001
1656.	5.43	9.51	0.05	0.53	0.001	0.12	0.05	6.43	470.9	10.0	714.0	0.001
1665.	5.39	9.53	0.07	0.54	0.02	0.18	0.05	6.33	476.0	0.	0.	0.
1692.	5.44	8.54	0.03	0.55	0.001	0.11	0.06	6.21	466.9	0.	0.	0.
1701.	5.45	8.74	0.05	0.54	0.001	0.13	0.05	6.08	458.7	0.	0.	0.
1728.	5.34	6.58	0.001	0.56	0.01	0.001	0.05	5.97	467.1	0.	0.	0.
1737.	5.28	1.54	0.02	0.57	0.001	0.001	0.05	5.81	471.6	0.001	695.0	0.001
1746.	5.28	1.62	0.001	0.57	0.001	0.001	0.05	5.68	468.6	0.001	670.0	0.001
1755.	5.28	1.57	0.001	0.57	0.01	0.001	0.05	5.69	485.3	0.001	691.0	0.001
1764.	5.28	1.76	0.07	0.59	0.01	0.001	0.05	6.00	480.6	0.001	677.0	0.001
1773.	5.28	1.88	0.001	0.58	0.001	0.001	0.05	5.90	479.9	0.001	673.0	0.001
1782.	5.28	1.45	0.001	0.58	0.04	0.001	0.05	5.85	478.7	0.001	687.0	0.001
1791.	5.28	1.75	0.001	0.59	0.05	0.001	0.05	5.92	476.4	0.001	702.0	0.001
1800.	5.28	1.98	0.08	0.58	0.001	0.001	0.05	5.80	479.4	0.001	695.0	0.001
1809.	5.29	4.26	0.56	0.60	0.02	0.001	0.05	5.45	468.9	0.001	671.0	0.001
1818.	5.33	4.39	0.001	0.64	0.02	0.001	0.06	5.80	501.7	0.001	710.0	0.001
1845.	5.36	3.38	0.001	0.64	0.03	0.001	0.05	5.72	496.7	10.0	726.0	0.001
1854.	5.34	3.85	0.10	0.64	0.02	0.001	0.05	5.67	492.6	6.0	713.0	0.001
1881.	5.19	7.84	0.21	0.64	0.001	0.001	0.05	5.51	491.4	0.001	704.0	0.001
1890.	5.17	11.44	0.14	0.65	0.02	0.001	0.05	5.47	491.4	6.0	703.0	0.001
1917.	5.24	11.50	0.12	0.66	0.03	0.001	0.05	5.43	483.9	6.0	688.0	0.001

1926.	5.25	11.50	0.03	0.66	0.001	0.26	0.05	5.41	484.6	0.001	0.001	0.001
1953.	5.16	13.86	0.001	0.65	0.001	0.001	0.05	5.27	481.4	0.001	0.001	0.001
1962.	5.14	12.04	0.001	0.66	0.001	0.001	0.05	5.13	480.7	0.001	0.001	0.001
1989.	5.18	10.05	0.001	0.67	0.001	0.001	0.05	5.18	474.9	0.001	0.001	0.001
1998.	5.17	9.32	0.001	0.66	0.001	0.001	0.04	5.21	474.3	0.001	0.001	0.001
2025.	5.07	9.60	0.001	0.68	0.001	0.001	0.05	5.24	486.3	0.001	0.001	0.001
2034.	5.06	10.23	0.05	0.69	0.001	0.001	0.05	5.30	484.8	0.001	0.001	0.001
2061.	5.13	8.63	0.001	0.68	0.06	0.001	0.04	5.13	484.2	0.001	0.001	0.001
2070.	5.15	8.51	0.001	0.70	0.001	0.001	0.04	5.38	485.6	0.001	0.001	0.001
2097.	5.06	9.21	0.001	0.71	0.001	0.001	0.05	5.39	482.8	0.001	0.001	0.001
2106.	5.03	7.88	0.001	0.71	0.02	0.001	0.05	5.44	477.9	0.001	0.001	0.001
2133.	5.08	6.75	0.001	0.72	0.001	0.001	0.04	5.38	472.1	0.001	0.001	0.001
2142.	5.13	8.27	0.001	0.73	0.06	0.001	0.05	5.69	479.9	0.001	0.001	0.001
2169.	5.08	4.34	0.001	0.78	0.02	0.001	0.04	6.49	0.	0.001	0.001	0.001
2178.	5.06	4.08	0.01	0.76	0.001	0.001	0.04	6.63	0.	0.001	0.001	0.001
2187.	5.05	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	507.8	0.001	0.001	0.001
2196.	4.98	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	492.6	0.001	0.001	0.001
2205.	4.97	2.94	0.20	0.73	0.11	0.001	0.04	7.14	0.	0.001	0.001	0.001
2214.	4.93	2.61	0.001	0.74	0.14	0.001	0.04	7.21	0.	0.001	0.001	0.001
2223.	4.88	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	482.4	0.001	0.001	0.001
2232.	4.83	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	487.7	0.001	0.001	0.001
2241.	4.77	2.17	0.001	0.69	0.15	0.001	0.03	7.36	0.	0.001	0.001	0.001
2250.	4.74	2.58	0.001	0.69	0.05	0.001	0.03	7.39	0.	0.001	0.001	0.001
2259.	4.69	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	489.1	0.001	0.001	0.001
2268.	4.65	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	491.0	0.001	0.001	0.001
2277.	4.60	2.60	0.11	0.64	0.06	0.001	0.03	7.29	0.	0.001	0.001	0.001
2286.	4.55	2.45	0.001	0.62	0.13	0.001	0.03	7.40	0.	0.001	0.001	0.001
2295.	4.50	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	484.8	0.001	0.001	0.001
2304.	4.48	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	480.9	0.001	0.001	0.001
2313.	4.45	3.46	0.001	0.59	0.20	0.001	0.03	7.51	0.	0.001	0.001	0.001
2322.	4.40	2.50	0.001	0.57	0.25	0.001	0.03	7.44	0.	0.001	0.001	0.001
2331.	4.38	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	473.7	0.001	0.001	0.001
2340.	4.35	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	480.7	0.001	0.001	0.001
2349.	4.32	2.62	0.001	0.52	0.33	0.001	0.03	7.29	0.	0.001	0.001	0.001
2358.	4.30	3.39	0.001	0.51	0.24	0.001	0.03	7.24	0.	0.001	0.001	0.001
2367.	4.27	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	475.0	0.001	0.001	0.001
2376.	4.25	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	499.7	0.001	0.001	0.001
2385.	4.22	3.39	0.001	0.47	0.33	0.001	0.02	7.20	0.	0.001	0.001	0.001
2394.	4.18	3.12	0.001	0.46	0.34	0.001	0.02	7.21	0.	0.001	0.001	0.001
2403.	4.15	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	478.8	0.001	0.001	0.001
2412.	4.12	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	464.6	0.001	0.001	0.001
2421.	4.10	2.88	0.001	0.43	0.28	0.001	0.03	7.43	0.	0.001	0.001	0.001
2430.	4.08	3.02	0.001	0.43	0.33	0.001	0.02	7.45	0.	0.001	0.001	0.001
2439.	4.07	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	468.1	0.001	0.001	0.001
2448.	4.05	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	475.2	0.001	0.001	0.001
2457.	4.04	2.64	0.001	0.39	0.33	0.001	0.02	7.32	0.	0.001	0.001	0.001
2466.	4.01	2.68	0.001	0.38	0.39	0.001	0.02	7.05	0.	0.001	0.001	0.001
2475.	3.99	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	523.4	0.001	0.001	0.001
2484.	3.95	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	539.7	0.001	0.001	0.001
2493.	3.94	2.98	0.001	0.31	0.59	0.001	0.001	7.82	0.	0.001	0.001	0.001
2502.	3.93	2.94	0.001	0.25	0.60	0.001	0.001	7.48	0.	0.001	0.001	0.001
2511.	3.94	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	524.4	0.001	0.001	0.001
2520.	3.92	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	540.4	0.001	0.001	0.001
2529.	3.90	2.61	0.04	0.22	0.59	0.001	0.001	7.52	0.	0.001	0.001	0.001
2538.	3.90	3.32	0.001	0.20	0.58	0.001	0.001	7.15	0.	0.001	0.001	0.001
2547.	3.89	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	494.3	0.001	0.001	0.001
2556.	3.88	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	505.8	0.001	0.001	0.001
2565.	3.87	3.06	0.001	0.19	0.55	0.001	0.001	7.19	0.	0.001	0.001	0.001
2574.	3.86	2.46	0.01	0.17	0.59	0.001	0.001	7.40	0.	0.001	0.001	0.001
2583.	3.85	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	520.5	0.001	0.001	0.001
2592.	3.85	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	503.2	0.001	0.001	0.001

2601.	3.84	1.86	0.001	0.33	0.61	0.001	0.02	7.46	0.	0.001	0.001	0.001
2610.	3.82	2.38	0.001	0.33	0.67	0.001	0.02	7.49	0.	0.001	0.001	0.001
2619.	3.82	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	532.0	0.001	0.001	0.001
2628.	3.82	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	501.2	0.001	0.001	0.001
2637.	3.81	2.73	0.001	0.31	0.60	0.001	0.01	7.25	0.	0.001	0.001	0.001
2646.	3.80	2.78	0.001	0.30	0.60	0.001	0.01	7.22	0.	0.001	0.001	0.001
2655.	3.80	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	528.0	0.001	0.001	0.001
2664.	3.80	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	512.6	0.001	0.001	0.001
2673.	3.79	2.56	0.001	0.29	0.63	0.001	0.01	7.16	0.	0.001	0.001	0.001
2682.	3.77	1.37	0.001	0.28	0.63	0.001	0.01	7.10	0.	0.001	0.001	0.001
2691.	3.76	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	499.8	0.001	0.001	0.001
2700.	3.75	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	520.9	0.001	0.001	0.001
2709.	3.74	1.68	0.001	0.30	0.74	0.001	0.01	7.49	0.	0.001	0.001	0.001
3539.	3.65	3.30	0.001	0.20	0.80	0.001	0.001	5.37	468.6	0.001	0.001	0.001
3806.	3.39	2.90	0.001	0.18	0.96	0.001	0.001	4.49	457.4	0.001	0.001	0.001
3956.	3.30	2.89	0.001	0.23	0.98	0.001	0.01	4.46	444.3	0.001	0.001	0.001
4106.	3.30	3.31	0.001	0.23	1.02	0.001	0.001	4.31	437.3	0.001	0.001	0.001
4204.	3.37	17.50	0.001	0.32	0.99	0.001	0.01	6.58	440.3	0.001	0.001	0.001
4276.	3.44	12.67	0.001	0.50	1.01	0.001	0.01	7.72	442.2	0.001	0.001	0.001
4489.	3.49	11.14	0.001	0.72	1.02	0.001	0.02	8.59	441.2	0.001	0.001	0.001
4613.	3.50	13.14	0.001	0.92	1.04	0.001	0.04	9.08	440.4	0.001	0.001	0.001
BLANK	3.00	0.04	0.001	0.001	0.01	0.001	0.001	0.08	447.2	0.001	716.0	0.001
BLANK	3.00	0.00	0.03	0.001	0.001	0.001	0.001	0.02	450.3	0.001	691.2	0.001

0. = NIET BEPAALD  
0.001 = 0 (NUL).

RESULTATEN KOLOMPROEF 2  
VOLLEDIGE GEGEVENS PH

ICW-nota 1674

Team Integraal Waterbeheer

Alterra WUR

ML	PH	ML	PH	ML	PH	ML	PH	ML	PH
9.	6.36	792.	5.44	1575.	5.44	2358.	4.30	3680.	3.35
18.	5.86	801.	5.43	1584.	5.44	2367.	4.27	3700.	3.36
27.	5.72	810.	5.44	1593.	5.43	2376.	4.25	3720.	3.37
36.	5.63	819.	5.48	1602.	5.43	2385.	4.22	3740.	3.38
45.	5.57	828.	5.51	1611.	5.43	2394.	4.18	3760.	3.38
54.	5.51	837.	5.53	1620.	5.46	2403.	4.15	3780.	3.38
63.	5.36	846.	5.54	1627.	5.47	2412.	4.12	3806.	3.33
72.	5.26	855.	5.53	1638.	5.47	2421.	4.10	3820.	3.27
81.	5.25	864.	5.50	1647.	5.46	2430.	4.08	3840.	3.28
90.	5.25	873.	5.46	1656.	5.43	2439.	4.07	3860.	3.27
99.	5.24	882.	5.47	1665.	5.39	2448.	4.05	3880.	3.26
108.	5.24	891.	5.51	1674.	5.39	2457.	4.04	3900.	3.26
117.	5.23	900.	5.54	1683.	5.42	2466.	4.01	3920.	3.28
126.	5.22	909.	5.56	1692.	5.44	2475.	3.99	3940.	3.30
135.	5.13	918.	5.56	1701.	5.45	2484.	3.95	3956.	3.30
144.	5.13	927.	5.55	1710.	5.44	2493.	3.94	3980.	3.31
153.	5.11	936.	5.52	1719.	5.41	2502.	3.93	4000.	3.31
162.	5.08	945.	5.50	1728.	5.34	2511.	3.94	4020.	3.32
171.	5.08	954.	5.53	1737.	5.28	2520.	3.92	4040.	3.33
180.	5.08	963.	5.55	1746.	5.28	2529.	3.90	4060.	3.33
189.	5.07	972.	5.56	1755.	5.28	2538.	3.90	4080.	3.33
198.	5.07	981.	5.57	1764.	5.28	2547.	3.89	4106.	3.25
207.	5.10	990.	5.58	1773.	5.28	2556.	3.88	4120.	3.30
216.	5.05	999.	5.58	1782.	5.28	2565.	3.87	4140.	3.33
225.	5.05	1008.	5.56	1791.	5.28	2574.	3.86	4160.	3.45
234.	5.08	1017.	5.52	1800.	5.28	2583.	3.85	4180.	3.42
243.	5.14	1026.	5.53	1809.	5.29	2592.	3.85	4204.	3.43
252.	5.16	1035.	5.57	1818.	5.33	2601.	3.84	4220.	3.45
261.	5.18	1044.	5.59	1827.	5.37	2610.	3.82	4240.	3.47
270.	5.20	1053.	5.61	1836.	5.38	2619.	3.82	4260.	3.42
279.	5.20	1062.	5.61	1845.	5.36	2628.	3.82	4276.	3.42
288.	5.20	1071.	5.59	1854.	5.34	2637.	3.81	4300.	3.47
297.	5.21	1080.	5.58	1863.	5.30	2646.	3.80	4320.	3.50
306.	5.21	1089.	5.58	1872.	5.25	2655.	3.80	4340.	3.47
315.	5.23	1098.	5.59	1881.	5.19	2664.	3.80	4360.	3.45
324.	5.26	1107.	5.61	1890.	5.17	2673.	3.79	4380.	3.49
333.	5.27	1116.	5.62	1899.	5.20	2682.	3.77	4400.	3.48
342.	5.25	1125.	5.63	1908.	5.23	2691.	3.76	4420.	3.47
351.	5.25	1134.	5.64	1917.	5.24	2700.	3.75	4440.	3.50
360.	5.22	1143.	5.64	1926.	5.25	2709.	3.74	4460.	3.51
369.	5.21	1152.	5.64	1935.	5.24	2730.	3.70	4489.	3.46
378.	5.22	1161.	5.65	1944.	5.20	2750.	3.70	4510.	3.50
387.	5.24	1170.	5.65	1953.	5.16	2770.	3.69	4530.	3.52
396.	5.26	1179.	5.66	1962.	5.14	2790.	3.68	4550.	3.50
405.	5.29	1188.	5.69	1971.	5.16	2810.	3.67	4570.	3.50
414.	5.29	1197.	5.70	1980.	5.18	2830.	3.67	4590.	3.52
423.	5.27	1206.	5.72	1989.	5.18	2850.	3.67	4613.	3.54
432.	5.23	1215.	5.72	1998.	5.17	2870.	3.66		
441.	5.22	1224.	5.70	2007.	5.13	2890.	3.66		
450.	5.23	1233.	5.70	2016.	5.09	2910.	3.66		
459.	5.23	1242.	5.69	2025.	5.07	2930.	3.65		
468.	5.26	1251.	5.69	2034.	5.06	2950.	3.65		
477.	5.27	1260.	5.70	2043.	5.08	2970.	3.64		
486.	5.28	1269.	5.70	2052.	5.11	2990.	3.63		
495.	5.26	1278.	5.71	2061.	5.13	3010.	3.61		
504.	5.25	1287.	5.71	2070.	5.15	3030.	3.60		
513.	5.26	1296.	5.70	2079.	5.13	3050.	3.58		
522.	5.28	1305.	5.67	2088.	5.09	3070.	3.57		
531.	5.30	1314.	5.64	2097.	5.06	3090.	3.56		
540.	5.32	1323.	5.64	2106.	5.03	3110.	3.57		
549.	5.34	1332.	5.64	2115.	5.04	3130.	3.58		
558.	5.34	1341.	5.66	2124.	5.08	3150.	3.58		
567.	5.34	1350.	5.64	2133.	5.08	3170.	3.58		
576.	5.34	1359.	5.62	2142.	5.13	3190.	3.58		
585.	5.33	1368.	5.59	2151.	5.12	3210.	3.56		
594.	5.32	1377.	5.56	2160.	5.08	3230.	3.57		
603.	5.37	1386.	5.55	2169.	5.08	3250.	3.56		
612.	5.42	1395.	5.57	2178.	5.06	3270.	3.55		
621.	5.43	1404.	5.58	2187.	5.05	3290.	3.54		
630.	5.43	1413.	5.59	2196.	4.98	3310.	3.54		
639.	5.39	1422.	5.58	2205.	4.97	3330.	3.53		
648.	5.37	1431.	5.56	2214.	4.93	3350.	3.50		
657.	5.38	1440.	5.51	2223.	4.88	3370.	3.50		
666.	5.43	1449.	5.46	2232.	4.83	3390.	3.51		
675.	5.46	1458.	5.47	2241.	4.77	3410.	3.51		
684.	5.48	1467.	5.48	2250.	4.74	3430.	3.51		
693.	5.49	1476.	5.48	2259.	4.69	3450.	3.51		
702.	5.47	1485.	5.48	2268.	4.65	3470.	3.51		
711.	5.47	1494.	5.48	2277.	4.60	3490.	3.50		
720.	5.47	1503.	5.47	2286.	4.55	3510.	3.49		
729.	5.47	1512.	5.43	2295.	4.50	3539.	3.42		
738.	5.47	1521.	5.38	2304.	4.48	3560.	3.39		
747.	5.47	1530.	5.39	2313.	4.45	3580.	3.38		
756.	5.47	1539.	5.42	2322.	4.40	3600.	3.36		
765.	5.47	1548.	5.44	2331.	4.38	3620.	3.29		
774.	5.47	1557.	5.45	2340.	4.35	3640.	3.33		
783.	5.47	1566.	5.44	2349.	4.32	3660.	3.34		